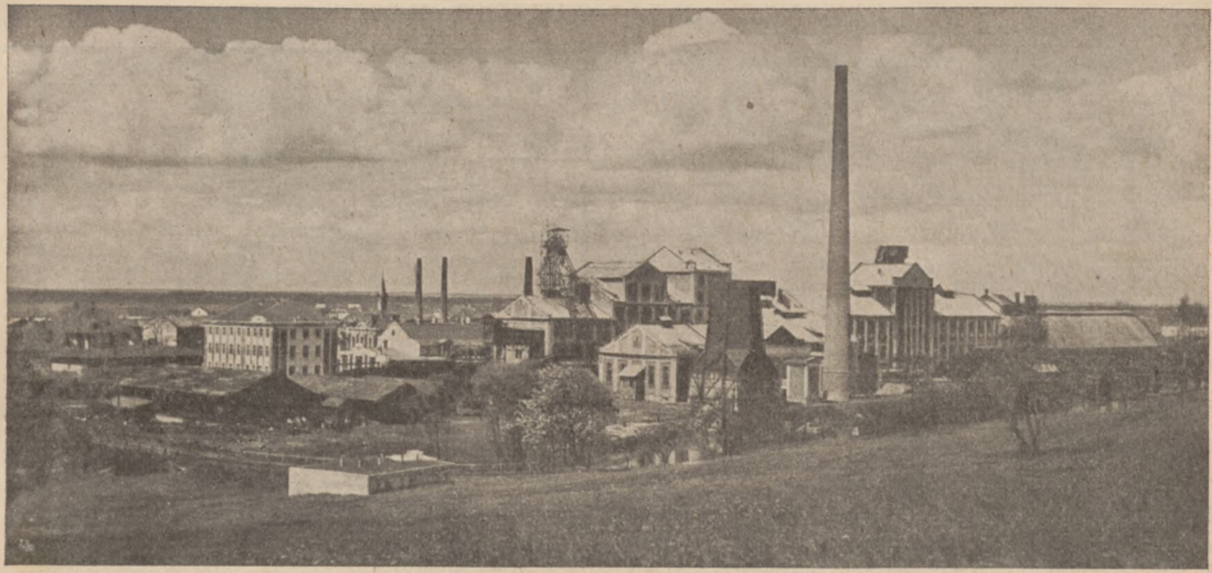
Rok I. lipiec 1937 Nr 7.

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ Związku Inżynierów Chemików R. P.



Kałusz TESP. Ogólny widok kopalni.

Inż. ADAM PODOSKI
Prezes Zarządu TESP, Lwów

Drogi rozwoju polskiego przemysłu potasowego

Światowy rozwój przemysłu potasowego służyć może przykładem gigantycznego rozmachu przemysłu wogóle, a w szczególności przemysłu chemicznego w 70-ciu latach naszej epoki.

W roku 1862 całe światowe wydobycie soli potasowych ograniczało się do wydobycia 89 000 ton rocznie. Obecnie zaś w roku 1935 produkcja soli potasowych dosięgła cyfry 16 300 000 ton surowca, a 2 249 000 ton K_2O. Ten kolosalny, a tak szybki rozwój tej gałęzi przemysłu nie jest zakończony, przeciwnie znajduje się i nadal w fazie pełnego rozwoju i możliwości tego rozwoju są ogromne. Mniej więcej do roku 1914 jedynym producentem potasu na cały świat były Niemcy. Aczkolwiek polska kopalnia potasu w Kałuszu znaną była oddawna, bo już od r. 1867, lecz tak z przyczyn ekonomicznych, jak i politycznych słabo tylko była eksploatowaną i w rozwoju przemysłu potasowego znaczniejszej roli odegrać nie mogła.

Niemcy, mający w swym ręku faktyczny monopol potasowy, ustanawiali ceny na potas bardzo wysokie i ciągnęli ze sprzedaży soli potasowych kolosalne zyski. Jako przykład zacytuję cenę siarczanu potasu z tej epoki, która za tonę wynosiła zł 450,— i obecną cenę tego produktu wynoszącą zł 150,— za tonę.

Przemysł ten był olbrzymią kopalnią złota dla Niemiec. Niemniej również ważne ekonomiczne zdobycze ciągnęły Niemcy w tym okresie z rezultatów gospodarki rolnej, która zasilana corocznie większemi dawkami soli potasowych, dawała urodzaje płodów rolnych, szybko podnosząc dobrobyt w kraju i zmniejszając import zbóż i innych artykułów rolnych z zagranicy. W tym okresie (rok 1913) produkcja dosięgła 11,6 miljonów ton surowca i 1 190 000 ton K_2O.

Wielka wojna jak w całym przemyśle światowym, tak i w przemyśle potasowym spowodowała radykalne zmiany; i tak: Alzacja ze swymi złożami potasowymi odeszła do Francji, a inne kraje, zmuszone do tego powojennymi stosunkami ekonomicznymi, oraz zachęcone wysokimi cenami

produktów potasowych, rozpoczęły energiczne poszukiwania nowych złóż i w szybkim tempie rozpoczęły eksploatację tychże. Tak odkryto nowe złoża w Ameryce, Rosji, Hiszpanii i Palestynie, a w Polsce przystąpiono również do rozszerzenia eksploatacji istniejących już kopalń, oraz odkryto i odbudowano nową kopalnię w Hołyniu, bogatą w wysoko-procentowe sole potasowe.

Wszyscy ci nowi producenci, wypuszczając na rynki swój towar, lub też konkurując na swych wewnętrznych rynkach z Niemcami, stworzyli dotkliwą dla Niemiec konkurencję i doprowadzili do załamania się monopolu niemieckiego. Po bardzo ostrych walkach w dziedzinie cen na rynkach eksportowych i ogromnych zniżkach cen, uformował się nowy kartel, obejmujący wszystkich obecnych producentów. Kartel ustabilizował na możliwym poziomie deficytowe w czasie walki ceny, nie zdołał jednak powrócić do cen poprzednich, monopolowych niemieckich.

W Polsce tym, który zrozumiał ogromną ważność zagadnienia potasowego dla kraju, konieczność uniezależnienia się od importu zagranicznego dla polskiego rolnictwa i przemysłu i zapoczątkowanie eksportu był Pan Prezydent Mościcki, który to zagadnienie na konferencjach na Zamku w latach 1928/29/31 osobiście uregulował i wyjaśnił, stwarzając tym samym mocny samowystarczalny polski przemysł potasowy. Dzieło to przetrwało czasy kryzysu i pomimo ciężkiego i trudnego okresu rozwijało się na zdrową, mocną i coraz większą placówkę ekonomiczną, która całkowicie obsługując kraj umożliwiła Polsce poważny udział w światowym eksporcie soli potasowych, wynoszącym w 1936 roku 66 000 ton.

Wyżej wspomniane zmiany powojenne doprowadziły już w roku 1929 do następującego układu wytwórczości światowej produktów potasowych (Annuaire Lambert-Paris 1930).

Niemcy	1 580 000	ton K_2O
Francja	492 000	„ „
Ameryka	59 000	„ „
Hiszpania	45 000	„ „
Polska	54 000	„ „
Włochy	7 000	„ „
	2 237 000	ton K_2O

oprócz Rosji, której produkcja w tym roku dopiero była w zaczątkach. W latach następnych, pomimo ostrego kryzysu, produkcja soli potasowych nie tylko nie spadła, ale nawet nieznacznie powiększyła się.

Wspomniałem wyżej o ogromnych możliwościach rozwoju przemysłu potasowego wogóle, a specjalnie w Polsce. Jak wiadomo sole potasowe, jako niezbędny składowy element roślinny, największe swe zastosowanie mają w rolnictwie, są one niezbędne w uprawie licznych płodów rolnych jak: tytoń, wszystkie okopowe, na łąki i pod intensywne kultury zielonej paszy.

Jeżeli uwzględnimy ilość nawozów potasowych stosowanych w różnych krajach, to cyfry te same za siebie wskażą nam na to olbrzymie powiększenie konsumpcji potasu, jaka może i musi z czasem u nas nastąpić.

Porównanie zużycia soli potasowych na hektar ziemi uprawnej przedstawia się następująco:

Kraj	Zużycie K_2O w kg/ha	
	w r. 1913	w r. 1935
Holandia	28,3	47,8
Niemcy	23,1	27,8
Belgia	7,3	35,2
Francja	2,0	4,2
Szwecja	5,0	7,8
Anglia	3,1	—
Dania	2,2	9,9
Polska	4,8	0,8

W roku 1928 w Polsce — w czasie najlepszej konjunktury powojennej — spożycie to wynosiło ok. 3 kg na 1 ha.

Cyfry te — biorąc pod uwagę lata 1928 i 1935 — odpowiadają globalnym ilościom związków potasowych 25 000 i 75 000 ton K_2O rocznie.

Porównanie tych naszych cyfr ze spożyciem potasu w innych krajach daje nam obraz możliwości, jakie w tej dziedzinie w Polsce oczekiwać i przygotować należy.

A jakiż jest teraźniejszy stan przemysłu potasowego w Polsce i jaki przyjąć należy plan rozwoju na przyszłość?

Posiadamy obecnie trzy kopalnie i jeden zakład koncentracyjny. Dotychczas znane złoża nasze mają zgoła inny charakter jak złoża niemieckie, rosyjskie lub amerykańskie. Złoża nasze z epoki miocenu, geologicznie silnie pofałdowane i poprzerywane, nie dają możności fundowania kopalni o tak potężnym zasięgu, jak to ma miejsce w innych krajach. Musimy zawsze liczyć na możliwości eksploatacji tylko pewnego, wąskiego pasa zalegającego pokładu, wzgl. soczewki soli potasowych, a tym samym na mniejsze wydobycie z jednej kopalni, niż to ma miejsce przy regularnym zaleganiu pokładu. Z tej racji możemy określić górną praktyczną granicę tego wydobycia na ok. 80 000 ton K_2O = 800 do 900 000 ton surowca rocznie, na 3 kopalniach.

Obecnie wydobywamy ok. 430 000 ton.

Jedyny zakład koncentracyjny, jaki posiadamy w Kałuszu, doprowadzony został do maksi-

mum swej produkcji i stoimy tu na granicy możliwości tego zakładu.

Wobec powyższych danych, dla zabezpieczenia rosnących potrzeb rolnictwa, konieczne byłoby rozszerzenie tych możliwości przez założenie nowej kopalni i nowego zakładu koncentracyjnego, z produkcją ok. 40 000 ton K_2O. Dałoby to nam rezerwę 40% na pokrycie wzrostu zapotrzebowania. Na jak długo zaś rezerwa taka wystarczyłaby trudno określić, gdyż zależnym to jest w przeważającej mierze od koniunktury rolnej. Można jednak przyjąć, iż przy normalnym dalszym rozwoju rezerwa taka byłaby na 5—6 lat wystarczającą.

Nie poprzestając więc na tym, należy już teraz poszukiwać nowych złóż na jeszcze dalsze rozszerzenie naszego przemysłu, które przy dobrej koniunkturze nastąpić może szybko, a w każdym razie nawet przy słabej koniunkturze nastąpić musi w czasie najbliższego dziesiątka lat.



Kałusz, TESP. Na filarze.

Inż. KAROL NOWAK
Tow. Ekspl. Soli Potasowych
Kałusz.

Sole potasowe i ich znaczenie gospodarcze

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Potas jest pierwiastkiem dość rozpowszechnionym, zajmuje on według H. Erdmanna ósme miejsce tj. 2.4% pod względem występowania w skorupie ziemskiej.

Potas występuje w granicie w formie szpatu, w wodach morskich w formie chlorku. Wody oceanu zawierają 0,6—0,7 kg KCl w m³, a w wodzie Morza Martwego jest 12,5 kg KCl w m³. Pomimo tego rozpowszechnienia potasu, związki chemiczne tegoż były artykułem dość rzadkim aż do połowy XIX wieku, tj. do czasu odkrycia i eksploatacji złóż soli potasowych.

Do połowy XIX wieku źródłami związków chemicznych potasu były takie substancje, jak: popiół roślinny, węgiel z wywaru cukrowego, saletra wschodnio indyjska, pot z wełny i saliny morskie.

Złoża soli potasowych zostały do tej pory odkryte w Niemczech, Polsce, Francji, Stanach Zjednoczonych, Hiszpanii, Erytrei i Rosji.

W Polsce występują sole potasowe w Małopolsce Wschodniej. Są one zbadane robotami kopalnianymi i wiertniczymi, — blisko 200 otworów wiertniczych o łącznej ilości 50-ciu paru tysięcy metrów bież. Znany dotychczas obszar zalegania soli potasowych o wartości przemysłowej wynosi 300 km², a zasoby wynoszą 450 000 000 ton. Złoża te leżą na głębokości do 300 m i są na razie eksploa-

towane przez trzy kopalnie „Tespu“, Kałusz, Stebnik, Hołyń. Nadto mamy w Polsce złoża soli potasowych na Kujawach i w Wielkopolsce stwierdzone otworami, lecz bliżej nie zbadane i nie eksploatowane. Wiadomości o występowaniu soli potasowych na ziemiach polskich pochodzą z początku XIX wieku. W Kałuszu przy głębieniu szybu solankowego Nr IV, rozpoczętego w r. 1804, a istniejącego do dnia dzisiejszego natrafiono na pokład kainitu. Na podobny pokład natrafiono w r. 1822 przy zakładaniu ługowni Rittinger, a w r. 1826 przebito pokład sylwinitu, przy głębieniu istniejącego dotychczas szybu Nr VII.

Odnośnie powstania złóż solnych i potasowych istnieje szereg teorii. Już niemiecki filozof Kant wypowiedział się, że osady solne są pozostałościami odparowania wody słonej. Teoria, że złoża solne i potasowe pochodzą z wód słonych, została ogólnie uznaną, znajdując potwierdzenie w zgodności porządku układu warstw solnych, napotkanych w Stassfurcie z osadami uzyskanymi sztucznie przy doświadczeniach przeprowadzonych przez Usiglio w roku 1849 w Cette nad zatoką Lionską. Gdyby jednak miało powstać złoże soli o miąższości (grubości) 300 do 1000 m, a woda morska miała koncentrację soli podobną do dzisiejszej, to morze musiałoby być 23.000 m do 75.000 m głębokie, co oczywiście jest wykluczone.

Teoria Ochseniusa t. zw. teoria zapory (Barrentheorie) wyjaśnia tak miąższość jak i porządek chronologiczny złóż soli potasowych. Teoria zapory zasadza się na tym, że zatokę oceanu czy morza oddziela płytko leżąca zapora jakby grobla, ponad którą stale dopływa świeża woda z oceanu czy morza.

Zapora powstać mogła wskutek naniesienia piasku, mierzeji, czy też przez wydźwignięcie wskutek ruchów tektonicznych dna morskiego. W zatoce woda paruje, zwiększa się koncentracja soli, powodując powolne wydzielanie się najpierw trudniej rozpuszczalnych, a po podwyższeniu grobli i dalszym odparowywaniu, łatwo rozpuszczalnych soli. Teorię zapory potwierdziły doświadczenia vant'Hoffa. Jako taki przykład przepływu wody morskiej przez groblę może służyć cieśnina Gibraltarska; tu przepływa woda z oceanu nieprzerwanie ponad groblą i tym wyjaśnia się, że wody morza Śródziemnego mają większą zawartość soli, jak wody oceanu Atlantyckiego. Gdyby grobla była wyższą, woda morza Śródziemnego nie wracałaby częściowo w głębi do oceanu i woda morza Śródziemnego miałaby jeszcze większą zawartość soli. Jako przykład obecnie tworzącego się złoża solnego może służyć zatoka Karabugas (Adzidarja) na wschodnim brzegu morza Kaspijskiego.

O wartości złoża soli potasowych decyduje zawartość potasu. Przyjęto, że oblicza się procentowość soli potasowych przerachowując zawartość potasu na K_2O.

Surowce kopalinowe potasowe można podzielić na dwa rodzaje:

a) surowce o zupełnej przewadze jonu chloru, Cl — chlorki.

b) surowce o pewnych znacznych zawartościach jonów kwasu siarkowego SO_4 — siarczany.

W złożach soli potasowych występują następujące związki mineralogiczne:

Chlorki:

sylwin KCl
sól kamienna $NaCl$
karnalit $KCl . MgCl_2 . 6H_2O$

Chlorko siarczany:

kainit $KCl . MgSO_4 . 3 H_2O$

Siarczany:

langbeinit $K_2SO_4 . 2MgSO_4$
leonit $K_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$
pikromeryt $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$
syngenit (kałuszyt) $K_2SO_4 . CaSO_4 . H_2O$
glazeryt $Na_2SO_4 . 3K_2 SO_4$
polihalit $K_2SO_4 . MgSO_4 . 2CaSO_4 . 2H_2O$
tenardyt Na_2SO_4
astrakanit $Na_2SO_4 . MgSO_4 . 4 H_2O$
glauberyt $Na_2SO_4 . CaSO_4$
leweit $2Na_2SO_4 . 2MgSO_4 . 5H_2O$
vanthoffit $MgSO_4 . 3Na_2SO_4$
anhydryt $CaSO_4$
gips $CaSO_4 . 2H_2O$
kizeryt $MgSO_4 . H_2O$
reichardyt $MgSO_4 . 7H_2O$

Zależnie od zawartości minerałów w skale (surowcu kopalinowym) nazywamy ją sylwinitem, karnalitem, kainitem, langbeinitem lub solą twardą. Sylwinitem nazywamy mieszaninę sylwinu, soli kamiennej, oraz drobnych ilości polihalitu i kainitu. Kainitem nazywamy mieszaninę kainitu, oraz małych ilości sylwinu, kizerytu, pikromerytu i langbeinitu. Solą twardą nazywamy mieszaninę sylwinu, soli kamiennej, kizerytu, langbeinitu i pikromerytu. Langbeinitem nazywamy mieszaninę langbeinitu, soli kamiennej i małych ilości kainitu, kizerytu, anhydrytu i polihalitu.

Tylko w Polsce i Niemczech występują obok chlorków także siarczany, zaś we Francji, Rosji i Hiszpanii występują tylko chlorki. W Ameryce występują obok sylwinitów polihality w większych ilościach. W Małopolsce $^1/_3$ zasobów stanowi sylwinit, a $^2/_3$ sól twarda: langbenity i kainity.

Tabela 1 podaje składy mineralogiczne surowców polskich i niemieckich (sylwinity i kar-

nality francuskie, hiszpańskie, rosyjskie są podobne do niemieckich).

Jak widać z owego zestawienia, małopolskie surowce potasowe a w szczególności sylwinity mają niewspółmiernie dużo iłów. Obecność iłów w solach potasowych jest dla rolnika bardzo korzystna, gdyż w miejsce soli kamiennej wprowadza do gleby bardzo subtelny i chłonny ił. Natomiast dla zakładów przemysłowych te iły właśnie przedstawiają poważne utrudnienia, powodujące znaczne zwiększenie kosztów przeróbki oraz obniżenie wydajności.

muje się ług potasowy przez elektrolizę chlorku potasu, który to ług potasowy przerabia się następnie na węglan. Otrzymuje się także węglan potasu metodą magnezową, jako też z siarczanu potasu i cjanamidu wapnia. Węglan potasu używa się do fabrykacji szkła, barwików, do bielenia, mycia wełny, otrzymywania jodku, bromku, cjanku i żelazocjanku potasu i do odolejania kakao.

Drugie miejsce w zużyciu przemysłowym chlorku potasu zajmuje wyrób saletry potasowej przez wymianę z saletrą sodową, czy też przez działanie kw. azotowym. Przed wprowadzeniem

Tabela 1.

Nazwa minerału	Kainit polski	Karnalit niemiecki	Sylwinit		Langbeinit polski	Sól twarda niemiecka
			polski	niemiecki		
Sylwin	0— 3%	—	18—38%	28—40%	—	12—30%
Kainit	36—44%	—	0— 4%	--	1— 3%	—
Karnalit	0—2,5%	50—75%	0,4—0,9%	0—5	—	0—10%
Sól kamienna	21—36%	23—25%	30—44%	57—70	40—50%	15—75%
Langbeinit	0— 9%	—	—	—	40—48%	—
Kizeryt	0—1,5%	0,2—16%	—	0.6—0,1%	4— 8%	0,1—50%
Polihality	0—10%	—	6— 9%	—	—	—
Pikromeryt	0— 5%	—	—	—	—	—
Anhydryt	0— 5%	05—1%	2— 6%	0,1— 1%	0,5—1,5%	2—30%
Ił	6—16%	0—1%	18—30%	0,1—0,5%	3— 9%	2—10%

Surowce kopalinowe takie jak kainit, sylwinit, o ile zawierają dostateczną ilość potasu (K_2O), wprost miele się i sprzedaje jako nawóz pomocniczy. Inne surowce kopalinowe jak karnalit a także sylwinit, sól twarda i langbeinit przerabia się bądź to na chlorek, bądź też na siarczan potasu, czy t. zw. kalimagnezję tj. siarczan potaso-magnezowy.

Pierwotnie głównym odbiorcą soli potasowych był przemysł (fabrykacja prochu strzelniczego). Tę przewagę w odbiorze soli potasowych utrzymał aż do roku 1887. Z biegiem czasu dzięki wyciągnięciu wniosków praktycznych z badań Liebiga, zużycie soli potasowych przez rolnictwo tak się rozwinęło, że choć zużycie przemysłowe rosło, to mimo to rolnictwo wyprzedziło znacznie zapotrzebowanie przemysłowe tak, że przed wojną światową przemysł zużył tylko 1/10 część w przeliczeniu na K_2O ogólnej produkcji soli potasowych. Obecnie przemysł zużywa ok. 1/20-tą część ogólnej produkcji soli potasowych. Przemysł używa chlorku potasu o zawartości ok. 90 — 96% KCl. Ok. 2/3 zużycia przemysłowego chlorku potasu idzie na fabrykację węglanu i ługu potasowego. Węglan potasu, artykuł znany już starożytnym Egipcjanom i Grekom zaczęto fabrykować z chlorku potasu w r. 1864 metodą analogiczną do metody Leblanka. Obecnie przeważnie otrzy-

bezdymnego prochu, saletra potasowa była najpoważniejszym, pod względem produkcji, związkiem potasowym. Dzisiaj saletrę potasową używa się głównie do konserwacji mięsa i fabrykacji ogni sztucznych. Przez redukcję azotanu potasu otrzymuje się azotyn potasu, b. ważny związek do otrzymywania barwików azotowych.

Następne miejsce w zużyciu przemysłowym chlorku potasu zajmuje fabrykacja chloranu i nadchloranu potasu. Chlorany używa się do fabrykacji materiałów wybuchowych, zapałek i ogni sztucznych. Dalsze miejsce zajmuje fabrykacja chromianów, używanych do garbowania skór, otrzymywania farb, jako zaprawa w przemyśle tkackim i inne.

Fabrykacja ałunu glinowo-potasowego, używanego jako zaprawa w farbiarstwie, częściowo tylko opiera się na chlorku potasu, natomiast jest głównym odbiorcą przemysłowym siarczanu potasu. Ze związków chemicznych potasu największe znaczenie posiada chlorek potasu, otrzymuje się go na zasadzie różnic rozpuszczalności w odniesieniu do innych soli wchodzących w skład surowca kopalinowego.

Fabrykę chlorku potasu w Kałuszu, rozpoczęto budować w r. 1925, a uruchomiono z końcem roku 1926. Fabryka produkuje obecnie do

$4^1/_2$ tysiąca ton chlorku potasu (koncentratu) miesięcznie ok. 85% KCl.

Przy przeróbce złoży potasowych, takich jak karnalit, sól twarda, czy langbeinit, pozostają nam materiały, które pozwalają na fabrykację produktów ubocznych, jak np. kizeryt, sól gorzka, sól glauberska, chlorek magnezu, tlenek magnezu, kwas solny, magnez metaliczny i siarka.

W Stebniku opracowuje się przeróbkę langbeinitu na siarczan potasu, tlenek magnezu i siarkę.

Siarczan magnezu zawarty w langbeinicie, odmytym zimną wodą od soli kamiennej, czyli w tzw. kalimagu, redukuje się węglem na tlenek magnezu i siarkę. Z redukatu wyługowuje się na gorąco siarczan potasu. Obecnie przeprowadza się doświadczenia na instalacji półfabrycznej. Niemieckie sole potasowe pozwalają jeszcze na otrzymywanie związków boru, bromu i rubidu. W naszych złożach zawartości tych związków są tak minimalne, czy też zupełnie ich brak, że nie można obecnie wydobywanych złoży soli potasowych rozpatrywać pod tym względem.

Właściwe znaczenie soli potasowych leży w zastosowaniu ich w rolnictwie: rolnictwo też jest głównym odbiorcą soli potasowych. Wiemy, że azot jest potrzebny roślinom do budowania białka i amid, kwas fosforowy też wchodzi w skład białka. Potas natomiast odgrywa specjalną rolę w życiu rośliny, mianowicie jest konieczny przy tworzeniu się i transporcie węglowodanów w organach rośliny. Stwierdzonem zostało, że przy braku potasu nie mogą powstawać węglowodany, które przecież przy roślinach uprawnych są dla nas najważniejszymi substancjami. Jak ważnym dla rośliny jest potas, to możemy wnosić z tego, że w nasionach roślin uprawnych gromadzą się stosunkowo duże ilości potasu, ażeby tenże oddać kiełkującej roślinie. Potas stoi na pierwszym miejscu wśród mineralnych części nasienia, mianowicie przedstawia 1/4 — 3/5 całkowitej ilości popiołu. Ta znaczna zawartość potasu w nasionach jest stała i prawie że nie ulega zmianie w zależności od większej zawartości potasu w glebie, czy większego nawożenia potasem. Justus von Liebig twórca chemii rolnej powiedział, że potas jest spokrewniony z węglowodanami. Dlatego organy fabrykujące skrobię w roślinie tj. liście, zawierają znaczne ilości potasu.

W Stacji Doświadczalnej w Bernburg, badacze Hellriegel i Wilfarth przeprowadzili doświadczenia nawozowe, które wykazały, że tworzenie się węglowodanów, zależy w pierwszym rzędzie od dysponowanego potasu, co wykazuje zestawienie w tabeli 2.

Podobne rezultaty otrzymał prof. Maercker przy doświadczeniach polowych na lekkiej ziemi piaskowej, ubogiej w potas z burakiem cukrowym. Tworzenie się cukru odgrywa b. ważną rolę nie tylko przy buraku cukrowym, lecz także przy prawie wszystkich owocach.

Tabela 2.

Nawożenie K_2O w gr	gramy buraków	% cukru
—	44	—
0,283	268	8,2
0,565	538	11,2
0,848	647	10,9
1,130	697	13,6
1,884	844	13,6
2,826	784	12,8
6,594	809	13,9

Tabela 3.

Nawożenie K_2O w gr	Zbiór	% cukru	gramy cukru
—	94,7	10,2	9,7
2,000	404,0	14,0	56,6
4,000	452,0	13,6	61,6
6,000	419,1	14,8	62,0

Dodatni wpływ potasu stwierdzono na winogronach, gruszach, śliwach, pomarańczach, cytrynach i ananasach. Nawożenie solami potasowymi powoduje wilgotność gleby.

Mówiąc o nawożeniu należy przypomnieć ważne prawo wypowiedziane przez Liebig'a a potwierdzone przez Mitscherlich'a: o zbiorze decyduje ten składnik, którego jest najmniej w glebie.

Jako pierwsze kopalnie soli potasowych zostały zgłębione w Niemczech w latach 1856 i 57 przez królewski-pruski Zarząd Górniczy szyby von der Heyd i von Mantenffeld w Stassfurcie.

W roku 1913 było tam już 164 zakładów, które zatrudniały do 40.000 ludzi. Wszystkie te przedsiębiorstwa były zorganizowane w syndykat potasowy, który powstał w roku 1884 i przetrwał do dnia dzisiejszego. Do wojny światowej Niemcy miały światowy monopol w wytwórczości soli potasowych. Po wojnie światowej sytuacja uległa zmianie, gdyż kopalnie w Alzacji przeszły do Francji, nadto wystąpiły z produkcją soli potasowych państwa jak Polska, Hiszpania, Rosja i Ameryka.

Niemcy pozostają jednak w dalszym ciągu na naczelnym miejscu tak pod względem wytwórczości — 2/3 wytwórczości światowej — jak i pod względem konsumpcji — ponad $^1/_2$ konsumcji światowej.

Pierwsze ścisłe badania soli potasowych kałuskich zostały przeprowadzone przez chemika salinarnego Kripp'a w roku 1867 i wykazały, że w Kałuszu znajdują się sole potasowe zdatne do przeróbki chemicznej. Badania te dały podstawę do powstania przedsiębiorstwa „Kalibergbau Salinenbetriebsgesellschaft", które wydobywało i przerabiało surowce kopalinowe, i istniało do roku 1875.

W roku 1887 rząd austriacki rozpoczął na nowo eksploatację kałuskich złoży soli potasowych i w r. 1907 zgłębił szyb Sylwin.

W latach 1907 do 1912 towarzystwo Kali prowadzi poszukiwania za solami potasowymi i uzyskuje wyłączności górnicze na przestrzeni od Kałusza do Stebnika. W latach 1913 — 14 obejmuje eksploatację soli potasowych „Tow. Eksploatacji Soli Potasowych" buduje nadszybie, młyny, maszynę dobywczą, kotłownię, elektrownię i magazyn.

Tabela 4.

Rok	Sprzedaż w kraju	Eksport	Sprzedaż ogólna
1921	4 511	—	4 511
1922	11 431	—	11 431
1923	11 297	—	11 297
1924	14 702	158	14 860
1925	29 136	2 610	31 746
1926	28 559	4 414	32 973
1927	33 499	3 605	37 104
1928	42 513	4 756	47 272
1929 10 mies.	30 026	682	30 708
1929/30	34 153	1 604	35 757
1930/31	16 197	8 419	24 616
1931/32	14 269	16 603	30 872
1932/33	15 806	16 384	32 190
1933/34	18 870	16 996	35 866
1934/35	20 722	28 638	49 360
1935/36	25 300	22 700	48 000

Rząd Polski wydzierżawił w roku 1921 kopalnię i warzelnię soli kuchennej Sp. Ak. Eksploatacji Soli Potasowych „Tesp" i od tej chwili datuje się silny rozwój produkcji soli potasowych co ilustruje tabela 4 w której zestawiono ruch handlowy soli potasowych w tonach K_2O.

Spółka Akcyjna Eksploatacji Soli Potasowych wypuszcza na rynek produkty wyszczególnione w tabeli 5.

Produkcja polskiego przemysłu potasowego wynosi ok. 4% produkcji przemysłu niemieckiego, a dochodzi do 3% produkcji światowej. Polski przemysł potasowy zajmuje do 2.000 ludzi, wydobywa rocznie z głębi ziemi do pół miliona ton skały, dostarcza rocznie ok. 3 miliony złotych dochodu kolejom państwowym i zasila państwo ok. 10-cioma milionami złotych w formie dewiz.

Lecz nie w tym leży wielkie znaczenie soli potasowych, lecz w korzyściach wynikających z używania tychże. Tą największą korzyścią są rezultaty, jakie osiąga rolnictwo przez stosowanie soli potasowych. To stosowanie soli potasowych pozwala na intensywną uprawę roli, powoduje zwiększenie plonów, a tym samym możność wyżywienia większej ilości ludzi; zagadnienie dla nas tak zasadnicze wobec pół milionowego przyrostu rocznego ludności i tak znikomych możliwości emigracji.

Według cyfr podanych w pamiętniku Drezdeńskiego Banku, produkty rolne otrzymane z hektara, wzrosły w Niemczech na skutek stosowania nawozów pomocniczych, w zależności od rodzaju płodów rolnych o 50—90% w latach 1881—1913. Na skutek stosowania nawozów potasowych podniosła się także jakość produktów rolnych. Kiedy w latach 1872—1876 na 1 kg cukru potrzebowano 11,74 kg buraków cukrowych, to w latach 1908—1912 na wyprodukowanie 1 kg cukru, głównie na skutek zwiększenia się zawartości cukru w buraku, potrzebowano już tylko 6,09 kg buraków.

Tabela 5.

Nazwa produktu	Zawartość składników w procentach:							
	K_2SO_4	KCl	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaCl	$CaSO_4$	NR	H_2O
Kainit o zaw. 10% K_2O . .	3,5	16,0	28,5	—	30,7	1,6	8,2	11,5
Kainit pylasty	8,3	8,7	20,6	—	44,8	2,2	7,1	8,3
Sól potas. o zaw. 21% K_2O .	—	33,3	1,0	0,4	38,8	5,3	20,0	1,2
Sól potas. o zaw. 40%. . . .	—	65,0	0,4	0,1	23,4	2,0	8,0	1,1
Sól boraksowana 40%	—	65,0	0,4	0,1	18,7	1,5	7,2	1,1 [1])
Kalimag o zaw. 18%	35,0	0,2	51,0	—	3,2	2,2	6,0	2,4
Chlorek pot. zaw. 90% KCl . .	—	91,1	—	ślady	7,1	ślady	0,2	1,6
„ „ „ 98% . . .	—	99,0	—	ślady	0,4	ślady	0,1	0,5

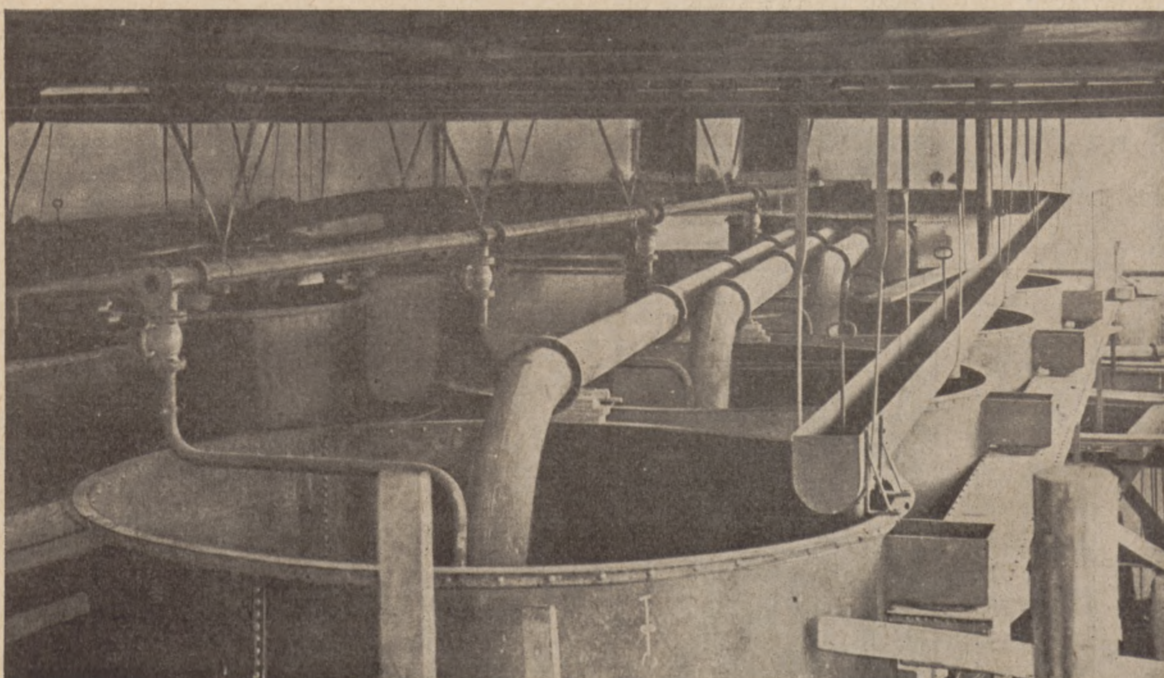
[1]) % boraksu.

Produkcja nasza wynosi jeszcze zaledwie połowę zużycia Poznańskiego i Pomorza z r. 1913, które w tym czasie wynosiło 104 000 ton K_2O. Obecna konsumpcja całego państwa wynosi czwartą część zużycia Poznańskiego i Pomorza z r. 1913. Widzimy jak dużo ma do zrobienia nasze rolnictwo, ten nasz główny odbiorca, a to tym więcej, że stoimy na szarym końcu pod względem zużycia soli potasowych na hektar ziemi uprawnej.

Dopiero pełne zrozumienie rolnictwa, jakie korzyści daje stosowanie soli potasowych, których koszt wynosi kilka procentów ogólnych kosztów uprawy roli, pozwoli nam na powtórzenie za Liebigiem, że tak jak wielkim szczęściem dla Niemiec okazały się złoża soli potasowych, tak i my będziemy mogli nazwać się szczęśliwymi (będąc w dodatku krajem rolniczym) z racji posiadania własnych złóż soli potasowych.

LITERATURA:

Inż. Edward Windakiewicz „Solnictwo".
Inż. Edward Strączyński „Sole potasowe na kuli ziemskiej".
Monografia polskiego przemysłu potasowego.
C. Herman „Fortschritte in der Kali-Industrie".
W. Michals „Die Kalirohsalze ihre Gewinnung und Verarbeitung".
Fulda „Das Kali".
Ullmann „Encyklopädie der technischen Chemie".



Kałusz, TESP. Klarownia zakładu koncentracyjnego.

Inż. ADAM MAZURKIEWICZ
Tow. Ekspl. Soli Potasowych, Kałusz.

Dziesięć lat rozwoju przeróbki chemicznej polskich soli potasowych.

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie.

Dziwnym wyda się zapewne obiektywnemu obserwatorowi fakt, że polskie sole potasowe, których istnienie stwierdzono i które zaczęto przerabiać znacznie wcześniej niż sole niemieckie i francuskie, bo już w latach 70-tych, obchodzą dopiero dziesięciolecie rozwoju przeróbki chemicznej.

Z chwilą rozwiązania przeróbki chemicznej podstawowego surowca potasowego, — sylwinitu i przełamania wstępnych trudności produkcyjnych rozpoczyna Kałusz wcale wydajną produkcję soli skoncentrowanych i może poszczycić się już w roku 1873 cyfrą 1,5 tys. ton, a w roku 1894 nawet 2,3 tys. ton koncentratu.

Niestety przemysł potasowy niemiecki, który miał na celu wyłącznie zmonopolizowanie całego rynku potasowego, podkopał egzystencję ówczesnego zakładu kałuskiego. Wysokie koszty przeróbcze, oraz zbyt duża odległość od centrów zbytu chlorku potasu, a przy tym mała pojemność

rynku rolniczego, miejscowego, to główne powody podane przez niemieckich rzeczoznawców, które w konsekwencji spowodowały zwinięcie przeróbki polskich soli potasowych w r. 1875. Ten stan rzeczy przetrwał do roku 1922, kiedy to cyfra importu do Polski soli skoncentrowanych wzrastała coraz silniej, co zmusiło wkońcu obecną Spółkę Akc. Soli Potas. „Tesp“ do ostatecznego rozwiązania, zaspokojenia potrzeb rynku przemysłowego i rolniczego, przez wybudowanie zakładu koncentracyjnego do przeróbki kałuskich sylwinitów. Projekty przeróbki kainitu odrazu odrzucono, wskutek ujemnej opinii ówczesnego dyrektora Kali Forschungs Anstalt'u dra Karola Koelichena.

Naturalnym biegiem wypadków skorzystano przy tworzeniu nowego przemysłu chemicznego z wypróbowanych wzorów, zaawansowanego już w produkcji, przemysłu niemieckiego i oddano rozwiązanie aparaturowe poszczególnych stadiów przeróbki F-mie Dr Müller w Hannowerze. I tu potwierdziła się w całej rozciągłości zasada, że nie można niewolniczo transponować obcych metod, i obcego dorobku technicznego na lokalne warunki, bez uprzedniego skrupulatnego zbadania wszystkich parametrów składających się na całość postępowania. Chemicy, pracujący w przemyśle potasowym nie mieli własnego doświadczenia, a nie mogąc korzystać z obcych doświadczeń, które dla naszych lokalnych warunków nie były aktualne, byli zdani wyłącznie na własne siły, podczas rozwiązywania zagadnień przeróbczych. Stąd praca ich nosi charakter samodzielny, pionierski i odbywa się w trudnych warunkach. Z jednej strony niejednolity charakter złoża musiał prowadzić do ścisłej współpracy między górnikiem a chemikiem, ponieważ tego ostatniego krępowała stale i niezmiennie strona fizyko-chemiczna. W konsekwencji prowadziło to do stworzenia typu przeróbczego surowca chlorkowego wzgl. siarczanowego, co stwarzało nieraz b. trudne do spełnienia warunki wydobycia górniczego. Ściśle związany z tym był sam wybór metody postępowania fizyko-chemicznego, którąby prowadziła w najłatwiejszy sposób do celu tj. otrzymania soli potasowych pojedynczych lub podwójnych możliwie wysoko procentowych w K_2O i z rentującą się w technice wydajnością. Ostatni warunek tj. rentowność postępowania był czasami zaporą nie do przebycia jeśli się zważy, że fabryki zagraniczne dysponują o wiele lepszym pod względem przeróbczym surowcem, a posiadając swe zakłady badawcze zdołały już w ciągu kilkudziesięciu lat znacznie ulepszyć i potanieć produkcję. Jeśli porównać spadek cen nawozów potasowych spowodowany z jednej strony zmianami ogólno-koniunkturalnymi, a z drugiej strony stałym postępem technicznym produkcji, wówczas można zrozumieć jak trudną pracę mają do spełnienia chemicy, którzy mają wprowadzić na rynek artykuł potasowy oparty na przeróbce krajowych surowców.

Przy budowie zakładu koncentracyjnego kałuskiego nie wniknięto dokładnie w charakter mineralogiczny surowca, lecz usiłowano nagiąć polski sylwinit do ogólnych metod przeróbczych i pod tym kątem widzenia zbudowano aparaturę. Wypróbowana aparatura niemiecka, postawiona wzorowo i do pewnego stopnia z dużym zrozumieniem aparatury ruchowej — zawiodła w Kałuszu całkowicie.

Przyczyny należy szukać w charakterze i przygotowaniu surowca sylwinitowego kałuskiego, który jest zasadniczo różny od analogicznych surowców niemieckich i alzackich.

Różnica ta nie leży bynajmniej w procentowości K_2O naszych sylwinitów, stwierdzanej na drodze analitycznej (do fabryki używa się materiału 14—16% K_2O), lecz w jego charakterze mineralogicznym.

Zasadniczą jego cechą jest duża, dochodząca do 35% zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie, które utrudniają wysoce przeróbkę i obniżają jej rentowność. Specjalnie dają się one we znaki w następnym stadium po rozpuszczeniu surowca tj. przy klarowaniu ługu gorącego nasyconego. Dla porównania należy zaznaczyć, że spotyka się i w Niemczech sylwinity, w których zawartość części nierozpuszczalnych dochodzi do 25%, ale jest to przeważnie anhydryt $CaSO_4$, który nie sprawia specjalnego kłopotu przy oddzieleniu go od ługu. Części nierozpuszczalne czyli tzw. iły kałuskie składają się przeważnie z glinokrzemianów, przy czym wymiary ich są rzędu 10^{-4} mm. Pływają one w ługach jako subtelne mechaniczne zawiesiny i trzeba specjalnego odczynnika koagulacyjnego, aby je zmusić do osiadania.

Jasną jest teraz rzeczą, że zastosowanie do takiego surowca metody rozpuszczania Banthiena, polegającej na ługowaniu drobno zmielonego surowca, usypanego 8-metrową warstwą w cylindrycznym zbiorniku, przez przepędzanie od dołu ługu gorącego musiało zawieść.

Wówczas rozdzielono ten proces na dwa odrębne stadia: rozpuszczanie i klarowanie. Do pierwszego użyto stojącego rozpuszczalnika z pionowym mieszadłem mechanicznym typu „tajfun“, oraz pompami cyrkulacyjnymi „Mamut“.

Wspomiane wyżej zbiorniki 8-metrowe o pojemności ok. 100 m^3 w liczbie ośmiu znalazły zastosowanie jako klarowniki, po uprzednim zaopatrzeniu je w kołnierze przelewowe, — klarujące.

Odnośnie samego procesu rozpuszczania sylwinitu nie zadowolono się pionowym rozpuszczal-

nikiem, lecz przeprowadzono liczne próby na rozpuszczalniku poziomym, obrotowym, bębnowym, konstrukcji inż. Müllera, oraz poziomym z mieszadłem o elementach mieszających i transportujących konstrukcji dyr. Dietziusa, który w zasadzie przypominał znane w przemyśle potasowym rozpuszczalniki ślimakowe. Tu po raz wtóry sprawdziła się wspomiana przy budowie całego zakładu zasada, że przez mozolne próby rozpuszczania na typach aparatury konstruowanych u nas, uniknęło się zmontowania używanego obecnie powszechnie w przemyśle potasowym rozpuszczalnika ślimakowego, który sprawiałby w naszych warunkach duże trudności ruchowe. Przyjęto natomiast typ rurowy obrotowy, dający zupełnie zadawalające wyniki teoretyczne, a bardzo wygodny ruchowo do prowadzenia.

Jeśli chodzi o teoretyczną stronę rozpuszczania to zgodnie z przewidywaniami współprąd uzyskał przewagę nad przeciwprądem, a to wskutek tworzenia się w ostatnim wypadku nadmiernych ilości drobnokrystalicznej soli kuchennej, wytrąconej wtórnie (sel flottant), a zwiększającej niepotrzebnie ilość drobnej pozostałości po rozpuszczeniu, o której będzie mowa poniżej. Odpady po wyługowaniu chlorku potasu, reprezentujące trzy czwarte całkowitej ilości surowca, oraz ich usuwanie z obiegu fabrykacyjnego są oddzielnym, a w naszych warunkach surowcowych zasadniczym problemem. Tu również nie możemy korzystać ze sposobów znanych i stosowanych w Niemczech czy Francji, bo karnality, sole twarde, sylwinity niemieckie czy alzackie zawierają przeważnie do 2% części nierozpuszczalnych w wodzie i to głównie $CaSO_4$.

Reszta pozostająca po wyługowaniu KCl, to przeważnie grubokrystaliczna sól kuchenna lub siarczan magnezu. Po nasyceniu ługu gorącego chlorkiem potasu, należy wyzyskać go z możliwie dobrą wydajnością, czyli pozostawić go w częściach nierozpuszczonych tj. w odpadach w jak najmniejszej ilości. Podczas gdy odpady w zakładach zagranicznych przedstawiają się jak wspominałem jako masa grubokrystaliczna, zawierająca 10—15% części drobnych, to w naszych warunkach mamy proporcję nieomalże odwrotną tj. 65 do 70% części drobnych, a 30 do 35% odpadów gruboziarnistych. Te drobne części nie przekraczające nieraz wymiarów zawiesin nawet po długim czasie sedymentacji, będą zawierały do 35% cennego nasyconego ługu, jako ług przyczepny.

Wymienione wyżej proporcje ziaren o małym przekroju do ziaren dużych w pozostałości nie są wcale konsekwencją zbyt drobnego przemiału surowca, idącego do rozpuszczania, ponieważ stopień przemiału uwarunkowany jest kinetyką rozpuszczania sylwinitu, która w warunkach kałuskich wymaga maksymalnego przekroju ziarna ok. 4 mm.

Przy tych ilościowych proporcjach nie może być mowy o oddzielaniu odpadów gruboziarnistych od drobnoziarnistych bezpośrednio po rozpuszczaniu; ta pozornie duża korzyść łatwego odebrania 1/3 całkowitej ilości odpadów, powoduje konieczność stosowania przy oddzielaniu pozostałych ilości drobnych iłów b. dużych objętości do klarowania tych iłów, przy czym powstają o wiele większe straty w ługach przyczepnych, bez możności odzyskania ich, ponieważ filtrowanie tak wielkich mas szlamów wymaga dużych i b. kosztownych inwestycyj.

Wziąwszy to wszystko pod uwagę, zakład kałuski odbiera całą ilość odpadów grubych i drobnych razem, osadzając je w klarownikach, przez co uzyskuje się maksymalne zagęszczenie iłów. Natomiast cenne ługi przyczepne wypiera się przez podbijanie ługiem zimnym od dołu, a z rynien klarujących odprowadza się ług nasycony, co do pewnego stopnia przypomina zmodyfikowane postępowanie Banthiena.

Oddzielone w ten sposób odpady transportuje się na skrzynie filtracyjne, gdzie odbiera się grube ziarna i wywozi na hałdę. Pozostałość drobną transportuje się zimnym ługiem do kopalni, gdzie wypełnia się nią wybrane filary, tworząc tzw. podsadzkę płynną. Mógłby ktoś zarzucić pozornie słusznie, że straty w ługu zimnym kopalnianym, jako ługu przyczepnym w podsadzce drobnej są również duże. Kopalnia jednak posiada dopływy wody słodkiej i kompensuje w ten sposób straty w ługach przyczepnych, przez dodatkowe ługowanie odpadów drobnych, czyli warunki są tu całkowicie odmienne niż w rozpuszczalniku z ługiem gorącym nasyconym.

Wracając jeszcze do charakteru mineralogicznego naszego sylwinitu należy wspomieć, że nie całe K_2O w surowcu jest pochodzenia sylwinitowego. Próbowano bowiem rozpuszczać odpady drobno zmielone; przez bardzo długi czas wykazywały one ciągle wcale znaczny % K_2O, co wskazuje, że mamy tu do czynienia z polihalitem, wzgl. langbeinitem, czy nawet syngenitem. % K_2O odpowiadający zawartości procentowej tych minerałów w surowcu jest zupełnie bezużyteczny dla zakładu sylwinitowego, co w końcu doprowadziło do stworzenia pojęcia „K_2O użytecznego". Niejednolity charakter naszego sylwinitu podkreśla jeszcze obecność $MgCl_2$, pochodzenia karnalitowego, który rozpuszczając się bardzo łatwo w ługach wysyca je do stężenia 60—80 g/l, co ma duży wpływ na równowagę układu KCl — NaCl — H_2O.

Wpływ ten jest zdecydowanie niekorzystny, ponieważ układ politermy KCl — NaCl zmienia się na niekorzyść chlorku potasu, co powoduje spadek % K_2O w uzyskanym z takich ługów koncentracie. Następnie pojemność na KCl 1 m^3 ługu, zawierającego $MgCl_2$, jest o wiele mniejsza od ługu bez $MgCl_2$, co powoduje zwiększenie ilości obiegowych ługów fabrycznych.

Trudności te udało się pokonać przez wychłodzenie ługów gorących do pewnej, ściśle określonej temperatury i odebranie całego nadmiaru NaCl. W ciągu lat uzyskano podwyższenie % K_2O w koncentracie z 44% na 56% tj. 70% na 89% KCl a wzrost produkcji przedstawia się w cyfrach:

1928 r. 8,800 ton 44% K_2O
1936 r. 37,000 ton 52% K_2O

Ostatnio udało się odbierać wprost z fabryki koncentrat, 60% K_2O, a przez odwirowanie i przemycie wodą na wirówce otrzymuje się chlorek potasu technicznie czysty o zawartości 0,3 do 0,5% NaCl.

W ten sposób problem przeróbki soli chlorowych, reprezentujących 1/3 całkowitej ilości znanych zapasów podkarpackich, został ostatecznie rozwiązany.

Pozostałe 2/3 to surowce siarczanowe jak langbeinity, sole twarde i kainity, których przeróbka jest znacznie bardziej skomplikowana, jednak z uwagi na bogactwo tych złoży — specjalnie aktualna. Tutaj, mając za sobą doświadczenie sylwinitowe, wykazano dużą ostrożność i skrupulatność przy wyborze metody przeróbczej.

Pierwotnie kainit miał być podstawą przeróbki chemicznej złoży siarczanowych i nawet sam Adolf Franck, twórca przemysłu potasowego niemieckiego wyrażał się w r. 1875 bardzo pochlebnie o kainicie kałuskim i o wyższości jego nad kainitem niemieckim, jako surowcu do otrzymania kalimagnezji. Od tego czasu właściwie trudno oddzielić wzajemne badania przeprowadzone na kainicie polskim i niemieckim przez badaczy niemieckich czy austriackich. W r. 1870 towarzystwo dla eksploatacji soli kałuskich rozpisało konkurs na najlepsze rozwiązanie przeróbki kainitu i od tego czasu, nawet po rozwiązaniu wspomnianego towarzystwa, kainit interesował badaczy ze względu na wysoką wartość soli siarczanowych — skoncentrowanych.

Należy tu wspomnieć o pracach Grüneberga, Schwarza, Winklera, Picka, Borschego, Brünjesa, Dupré-Hake i wreszcie Prechta. Niektóre postępowania jak Borschego i Prechta doczekały się realizacji w Nowym Stassfurcie, gdzie istniała fabryka przerabiająca 200 ton kainitu dziennie. Prace te mają obecnie przeważnie historyczne znaczenie, a przeróbka kainitu, z powodu znacznych trudności i małej rentowności, zupełnie w Niemczech ustała.

Z chwilą, gdy postawienie zakładu koncentracyjnego w Kałuszu stało się rzeczą palącą, noszono się wówczas z zamiarem uruchomienia przeróbki kainitu i to w dwóch zakładach po 400 i 800 ton przerobu dziennego. Chodziło tylko o wybór metody przeróbki i tu dr Koelichen zwrócił uwagę na całą trudność przerabiania kainitu w pełnym układzie pięcioskładnikowym soli morskich. Zgłoszono początkowo parę projektów przeróbki kainitu na glazeryt, na langbeinit met. Prechta i po tych postępowaniach obiecywano sobie najwięcej. Jednak kainit nie doczekał się realizacji przeróbki na skalę fabryczną, ponieważ równocześnie odkryto w Stebniku bogate złoża soli twardej langbeinitowej i w tym kierunku poszły z miejsca prace badawcze.

W roku 1928 po paru próbach wzbogacenia kainitu przez odsiewanie go od soli kuchennej, odpryśniętej podczas ogrzewania brył kainitu, oraz powtórzeniu wymienionych poprzednio metod niemieckich, zakończono badania kainitu, aż do ubiegłego roku, kiedy przeróbka kainitu stała się aktualną z jednej strony z powodu zapotrzebowania na rynku potasowym soli siarczanowych, z drugiej strony z powodów czysto lokalnych kopalnianych. Ścisłe badania samego surowca wykazały znany już przy sylwinitach fakt, że mamy tu do czynienia ponownie z mieszaniną minerałów, reprezentującą pewien przeciętny % K_2O. Składają się na nią poza kainitem przede wszystkim sylwinity, które swą obecnością sztucznie podwyższają % K_2O, langbeinity, które są odpowiedzialne za procent K_2SO_4 i wreszcie części nierozpuszczalne czyli tzw. iły. Czysty minerał kainitowy zawiera 18,9% K_2O, natomiast złoża kałuskie mają nieograniczone ilości minerału 9—10% K_2O, czyli surowca 50%-wego, który byłby wcale wygodnym przy przeróbce, gdyby w tych 50% był rzeczywiście wyłącznie kainitem i nie zawierał poza tym zbyt wielkich ilości iłów. Iły te sprawiają przy przeróbce kainitu o wiele większe przykrości niż przy sylwinitach. Chodzi tu już nie tylko o cenne ługi przyczepne, ale o powodzenie całych operacyj technicznych np. klasyfikacji czy topienia, przy których albo działają zakłócająco na sam proces, albo zanieczyszczają w końcu czysty produkt reakcji.

Z całej ilości metod najlepszymi rezultatami może poszczycić się metoda Prechta, zmodyfikowana przez inż. J. Kwiatkowskiego przystosowana w ten sposób, że kainit rozkłada się w 120°C ługiem o specjalnym składzie na langbeinit, KCl i ług martwy. Pierwsze dwie sole konwertuje się z koncentratem KCl na K_2OS_4, a ługu pokonwersyjnego

używa się z powrotem do rozkładu kainitu i w ten sposób zamyka się cykl przeróbczy z wydajnością wynoszącą przy kainicie (12% K_2O) ok. 80%.

Inż Sikora uzyskał przez przemywanie kainitu w 0°C wodą produkt o niskiej zawartości NaCl, a przez to zdatny do wszelkich konwersji i przeróbek na K_2SO_4 czy kalimagnezję.

Inna metoda opiera się na postępowaniu patentowym Kassel-Lichtenberg, polegającym na topieniu kainitu i przepuszczaniu pary wodnej przegrzanej przez stop. Otrzymuje się jako produkty reakcji siarczany alkaliczne, kwas solny i tlenek magnezu zanieczyszczony iłami. Postępowanie to jest dość kosztowne z uwagi na same operacje i wymaga oprócz tego do całkowitej konwersji w stopie na siarczany, dodatku koncentratu KCl. Absorbcja i kondensacja otrzymanego w powyższej reakcji rozcieńczonego kwasu solnego jest oddzielnym problemem dla siebie.

Oba te postępowania mimo stosunkowo dobrej wydajności na K_2O są kosztowne w podziałce technicznej, a już samo przeanalizowanie ilości i wartości wsadu surowca i wartości rynkowej otrzymanego produktu nie wykazuje zupełnie wyraźnie rentowności tych procesów. To są już jednak niejako „siły wyższe", na które chemik niema zupełnie wpływu, ponieważ jest on z jednej strony ograniczony składem i niską zawartością procentową cennego minerału w złożu i skrępowany samym przebiegiem reakcji. Z drugiej strony spotyka on zaprowadzony już od dawna na rynku produkt, o nisko kalkulowanej cenie, z którym nie może skutecznie konkurować, mając do dyspozycji tak niekorzystne warunki surowcowe i przeróbcze. W chwili obecnej prowadzenie przeróbki kainitu zależne jest wyłącznie od rodzaju surowca, jaki przyszła fabryka będzie miała do dyspozycji, a na to pytanie, przy obecnym stanie robót górniczych w pokładach kainitowych kałuskich, dość trudno odpowiedzić.

Pozostaje do omówienia drugi surowiec, który stał się obecnie podstawą przeróbki na K_2SO_4 — langbeinit. Odbudowę jego rozpoczęto w roku 1923, a więc dopiero przez obecną Skę „Tesp", a w ślad za tym poszły próby nad możliwościami przeróbczymi. W ciągu paru lat wyczerpano nieomal wszystkie możliwości i schematy przeróbki na K_2SO_4, przy czym większość z nich odbywała się na kompletnych, zmontowanych urządzeniach półtechnicznych — tak pedagogicznie działał przykład uruchomienia zakładu koncentracyjnego w Kałuszu w 1926. Czysty minerał langbeinit zawiera 22,7% K_2O, natomiast złoża stebnickie dostarczają 50%-wego minerału, a resztę stanowi NaCl i części nierozpuszczalne. Przez płukanie wodą stosunkowo bardzo wolno rozpuszczającego się langbeinitu, uwolniono się od NaCl, która uniemożliwia przeróbkę surowców siarczanowych. W ten sposób otrzymuje się półprodukt, który w 90% składa się z langbeinitu i sprzedaje się go wprost pod nazwą kalimagu, wzgl. poddaje dalszej przeróbce na K_2SO_4.

Wśród kilku opracowanych w teorii i praktyce metod można odróżnić dwa kierunki: metody postępowania „na mokro" w ługach i metody „suche". Powyższe metody opracowali, prof. dr Kuczyński, dr Långauer, inż. Olpiński, inż. Sikora.

Pierwsza grupa metod to zasadniczo trzy postępowania, z których dwa pierwsze są samowystarczalne w obrębie surowca langbeinitowego, a różnią się jedynie operacją wstępną tj. rozpuszczaniem wzgl. hydratacją kalimagu do otrzymania szenitu (kalimagnezji). Dalsza część to rozkład szenitu wodą na K_2SO_4. Obie te metody są trudne do zrealizowania w obecnych warunkach z tego powodu, że warunki fizyko-chemiczne poszczególnych procesów wymagają pewnych, zdecydowanie dużych, objętości ługów obiegowych i martwych, oraz wymagają dużej i skomplikowanej aparatury, co czyni rentowność tych metod wątpliwą i zmusza do dużej i niepewnej aparatury.

Trzecia metoda wymaga do otrzymania K_2SO_4 dodatku koncentratu KCl i z tego powodu operacja ta podwyższa znacznie koszta produkcji i uzależnia ją od produkcji chlorku potasu tak, że rentowność jej przedstawia się równie niekorzystnie, aczkolwiek aparaturowo jest ona znacznie prostsza.

Pewne widoki poprawienia rentowności wszystkich trzech metod stwarza możliwość przerabiania ługów odpadkowych: w dwóch pierwszych metodach na siarczan magnezu, a w trzeciej na chlorek, co jednak sumarycznie nie stawia trwałych podstaw finansowych powyższym metodom. Dlatego w końcu wrócono do metody „suchej", która stwarza realne widoki korzystnego przerabiania kalimagu na siarczan potasu, siarkę metaliczną i tlenek magnezu.

Metoda ta — to redukcja płukanego langbeinitu węglem w piecu retortowym wzgl. obrotowym, przy czym siarczan potasu pozostaje niezmieniony, a siarczan magnezu redukuje się do MgO i SO_2 wzgl. S. Aparatura półtechniczna zmontowana w Stebniku wywiązuje się poprawnie ze swego zadania a po dokładnym zaznajomieniu się z wszystkimi szczegółami i po oznaczeniu poszczególnych optimów procesu należy się spodziewać szybkiej realizacji redukcji langbeinitu na skalę techniczną. Sam proces redukcji na siarkę i problem siarki w Polsce są przedmiotem osobnego referatu.

W ten sposób przedstawia się dziesięcioletni dorobek chemików przemysłu potasowego

i jeżeli nie szedł on naprzód siedmiomilowymi krokami, to składały się na to przede wszystkim przyczyny koniunkturalno-ekonomiczne, które prace twórcze, badawcze odsuwały na dalszy plan, a poza tym sam charakter badań minerałów potasowych. Jak wspomniałem wyżej, charakter ten jest bardzo niejednolity i trzeba mozolnych i żmudnych badań nieraz o znaczeniu czysto statystycznym, aby móc bez specjalnego ryzyka postawić pewną zasadę przeróbczą. To też jeżeli można uważać za rozwiązane problemy sylwinitowy i langbeinitowy, a kainitowy bardzo zaawansowany — nie należy zapominać, że istnieją całe pokłady mineralne, które nie dadzą się podciągnąć pod żaden z wymienionych trzech typów i mają charakter przejściowy, jak np. sól twarda langbeinitowa czy kainit z kizerytem czy sylwinitem. Na te minerały, a zwłaszcza na pierwszy należy zwrócić uwagę i w tym kierunku prowadzić badania, aby niespodzianki geologiczne naszych pokładów podkarpackich, które obecnie poznajemy tylko po anormalnościach ruchowych i fabrycznych, zastały wczas przygotowane i na silnych podstawach teoretycznych oparte „pogotowie chemiczne".

Inż. WOJCIECH OLPIŃSKI
Tow. Ekspl. Soli Potasowych
Stebnik

Przeróbka langbeinitu na siarczan potasu, tlenek magnezu i siarkę.

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Langbeinit, jest sam dla siebie związkiem o cennych właściwościach nawozowych, to też jego zużycie przez rolnictwo wzrasta z każdym rokiem. Poza tym jednak, jako siarczan potasowo-magnezowy może być surowcem dla przemysłu chemicznego, dostarczając związków, które dotychczas mamy w Polsce w ilości nieznacznej. Przemysł chemiczny jednak mało interesował się dotychczas langbeinitem, jedynie Z. F. Z. A. w Chorzowie przerabia go na azotan potasu. Dopiero przed kilku laty S. A. „Tesp" podjęła badania nad rozłożeniem langbeinitu na wszystkie jego cenne składniki. Treścią niniejszego referatu będzie krótkie przedstawienie zasad procesu i badań technicznych przeprowadzonych w Chemicznej Stacji Doświadczalnej w Stebniku.

Langbeinit zmieszany w odpowiednim stosunku z węglem i ogrzany do temperatury ok. 800° reaguje według przybliżonego schematu: $K_2SO_4 . 2MgSO_4 + 2 C = K_2SO_4 + 2MgO + 2CO_2 + SO_2 + S$.

Reakcja jest endotermiczna, rozkład 1 mola langbeinitu zużywa ok. 50 kalorii kilogramowych. Jak widać z powyższego równania langbeinit rozpada się na siarczan potasu i siarczan magnezu, który ze swej strony reaguje z węglem w kierunku wytworzenia tlenku magnezu, dwutlenku siarki i siarki elementarnej. Obok tej zasadniczej reakcji zachodzi również szereg innych, których produktami są siarczek potasu, dwusiarczek węgla i tlenosiarczek węgla, jednak w odpowiednio dobranych warunkach związki te powstają w tak małych ilościach, że nie wpływają na wydajność.

Siarka i jej związki gazowe uchodzą z przestrzeni reakcyjnej w formie par. Pozostaje mieszanina siarczanu potasu i tlenku magnezu, którą rozdzielić można przez rozpuszczenie i krystalizację. Po zredukowaniu pozostałej ilości SO_2 do siarki otrzymujemy jako wynik procesu: siarczan potasu, tlenek magnezu i siarkę, wszystko produkty sprzedażne, cenne dla gospodarstwa narodowego.

Zasadnicze pytanie w jakiej fazie prowadzić redukcję, płynnej, czy też stałej, rozstrzygnięto w kierunku fazy stałej, ze względów aparaturowych, należało zatem tak dobrać warunki, by masa reakcyjna nie topiła się. Dla uniknięcia nieporozumień zaznaczę odrazu, że reakcja przesuwa się warstwowo od strony medium grzejącego do wnętrza mieszaniny langbeinitu z węglem, jest nam więc obojętnym czy warstwy reagujące przechodzą przez stan płynny tężejąc następnie ponownie czy też nie, byle cała masa zachowała swą strukturę pierwotną. Dla lepszego wejścia w niniejsze zagadnienie, przyglądnijmy się temperaturom topliwości układu K_2SO_4 — $MgSO_4$.

Langbeinit topi się w temperaturze ok. 920°; dodając do langbeinitu siarczanu potasu obniżamy temperaturę topliwości mieszaniny osiągając przy składzie ok. 70% K_2SO_4 i 30% $MgSO_4$ najniższą temperaturę 725°, dalsze podwyższanie ilości K_2SO_4 powoduje wzrost temperatury topliwości aż do 1070° dla czystego siarczanu potasu. Redukując langbeinit węglem, przechodzimy właśnie powyższe stadia. Ilość siarczanu magnezu spada, siarczanu potasu rośnie, skutkiem czego rośnie również możliwość topienia się. Możliwość ta jest

duża zwłaszcza, gdy langbeinit i węgiel są drobno zmielone i w czasie reakcji mieszane, jak to ma miejsce np. w bębnie obrotowym. Jeżeli natomiast mieszaninę langbeinitu i węgla uformujemy w brykiety, redukcji podlega najpierw warstwa zewnętrzna, która pierwsza dochodzi do koniecznej dla szybkiej reakcji temperatury. Warstwa ta w pewnym momencie może nawet stopić się, jednak nie reagujący jeszcze rdzeń brykiety utrzymuje ją w formie pierwotnej. Gdy skład warstwy zewnętrznej przesunie się w kierunku większej jeszcze zawartości siarczanu potasu warstwa krzepnie, będąc z kolei ochroną przed deformacją brykiety. Stop langbeinitu i siarczanu potasu w mieszaninie eutektycznej powstałej z redukcji langbeinitu, jest w każdym razie dość gęstą ciastowatą masą, na skutek dość dużej zawartości powstającego z reakcji tlenku magnezu. Langbeinit posiada również zanieczyszczenia, powodujące dalsze obniżenie punktu topliwości. Największy wpływ ma zawartość soli kuchennej. Praktyczne obserwacje wykazały, że dopuszczalną jest zawartość soli do 3%.

Jak wynika z powyższych rozważań celom naszym najlepiej odpowiadało zbrykietowanie mieszaniny langbeinitu i węgla. Wykorzystano własność cementowania langbeinitu, pod wpływem wiązania wody. W tym celu langbeinit o zawartości ok. 10% wody miesza się z węglem i zsypuje do skrzyń. Po 24 godzinach proces wiązania jest prawie ukończony, bloki rozbija się na kawałki pożądanej wielkości i poddaje redukcji. Dodatek wody powoduje zbrykietowanie langbeinitu, poza tym jednak ma ona duży wpływ na szybkość redukcji, która z tak przygotowanym materiałem przebiega dużo szybciej aniżeli z bezwodnym. Wybitny wpływ na szybkość redukcji ma również rozdrobnienie dodawanego węgla, natomiast wbrew oczekiwaniom średnica przemiału langbeinitu (w granicach od 6 mm) ma wpływ bardzo mały. Poza tym duży wpływ ma temperatura redukcji, która do ok. 800° przebiega wolno, później zaś bardzo szybko.

Badania w Stebniku rozpoczęto od prób tyglowych, powiększając stopniowo wsad i urządzenia do zdolności przeróbczej 150 kg na godzinę. Dla przeprowadzenia redukcji można było zastosować następujące urządzenia: 1. retorta, 2. piec szybowy, 3. bęben obrotowy. Każde z nich ma swe zalety i wady, wybór mógł być wykonany tylko na podstawie prób praktycznych.

1. Retorta o ruchu periodycznym, ma wady wszystkich urządzeń nie ciągłych, więc pulsująca ilość gazów, periodyczne napełnianie i opróżnianie itd., ma jednak też ważne zalety jak możność utrzymania stale optymalnej temperatury i stężone gazy poreakcyjne. Próby wykonane w retorcie szamotowej o zawartości ok. 100 kg. brykiet wykazały, że przy utrzymaniu stałej temperatury ścian retorty ok. 1000° czas redukcji wynosi 7 do 8 godzin, dając stale produkt redukcji o tym samym składzie bez żadnych zaburzeń.

2. Piec szybowy. Przeprowadzono próby na piecach szybowych o coraz większych wymiarach i o wsadzie od 10 kg. na godzinę początkowo, aż do 150 kg. na godzinę. Badania te wykazały konieczność zachowania specjalnych ostrożności celem uniknięcia topienia się przy bezpośrednim ogrzewaniu. Poza tym z gazów poreakcyjnych rozcieńczonych kilkakrotnie gazami spalinowymi trudno wydobyć siarkę, zaś brykiety rozpadając się przy przesuwaniu masy w piecu stawiają duży opór gazom ogrzewającym, co znów utrudnia powiększenie wysokości masy reakcyjnej w piecu, a więc i wsadu.

3. Bęben obrotowy jako aparat ciągły ma ogromne zalety, jednak w formie normalnej, takiej jak np. stosowana w cementowniach nie nadawał się dla naszego celu, gdyż doprowadzenie ciepła skoncentrowane w jednym miejscu powodowałoby przegrzania i łatwe topienie się materiału. Dopiero gdy firma Lurgi w Frankfurcie nad Menem oddała do naszej dyspozycji bęben obrotowy, specjalnie skonstruowany do przeprowadzenia reakcji chemicznych cieplnych, zdecydowano się na zbadanie również tej możliwości. Bęben firmy Lurgi posiada palniki rozłożone na całej swej długości, z regulacją doprowadzenia gazu i powietrza, co pozwala na utrzymanie dowolnej temperatury w całym bębnie, poza tym zaś ma zastosowanie atmosfery obojętnej, utleniającej lub redukcyjnej w poszczególnych częściach pieca. Zaopatrzony jest bardzo dobrze w urządzenia kontrolne, jak pyrometry, aparaty do pomiaru ciśnienia i ilości gazów itd., umożliwia zatem najkorzystniejsze przeprowadzenie reakcji. Okazało się jednak, że redukcja w takich warunkach idzie zbyt wolno i wymiary bębna musiałyby być nieproporcjonalnie duże w stosunku do przerabianego wsadu.

Z dotychczasowych doświadczeń półtechnicznych najpoważniejszym okazało się zastosowanie retort szamotowych, podobnych do stosowanych w przemyśle gazowniczym.

Jak zaznaczyłem dalsza przeróbka zredukowanego langbeinitu polega na oddzieleniu siarczanu potasu od tlenku magnezu przez rozpuszczenie. W tym celu stosuje się w cyklu roztwór siarczanu potasu nasycony na zimno, zawierający ok. 120 gr. K_2SO_4 w litrze, który ogrzany rozpuszcza siarczan potasu, dając ługi o zawartości ok. 200 gr. K_2SO_4 w litrze. Ługi te przesączone od tlenku magnezu i ochłodzone dają siarczan potasu i ługi wracające do rozpuszczania

Wykrystalizowany w ten sposób siarczan potasu jest czystości powyżej 96%. Przy tej sposobności zaobserwowano ogromną skłonność siarczanu potasu do tworzenia przesyconych roztworów. Powoduje to konieczność stosowania dużych objętości martwych, jednak jest również korzystnym, gdyż niema zakrystalizowania takich urządzeń jak chłodnie, rurociągi itp.

Oddzielony od siarczanu potasu tlenek magnezu przemywa się jeszcze wodą dla oddzielenia resztek rozpuszczalnych soli i suszy się. Otrzymany tak produkt zanieczyszczony jest pewnymi ilościami iłu i soli wapniowych, zawartymi w pierwotnym surowcu i posiada przybliżony skład: MgO 83%, CaO 3%, SiO_2 7%, Al_2O_3 1,5%, Fe_2O_3 2,5%.

Cegły magnezytowe wykonane z tego materiału zdały doskonale egzamin w obmurowaniu pieca Martinowskiego jednej z hut. Poza tym zaznaczę, że powyższy tlenek magnezu jest nadzwyczaj reaktywny, dając np. doskonałe ksylolity. Jest to spowodowane prawdopodobnie bardzo drobną jego strukturą.

Trzeci produkt reakcji siarka, powstaje w przeważnej ilości już w piecu redukcyjnym. Według przytoczonego na wstępie równania, połowa siarki winna ujść w formie elementarnej, połowa zaś w formie SO_2, przy czym gazy miałyby skład 33% SO_2, 67% CO_2 (nie wliczając w tym wypadku siarki elementarnej), tymczasem doświadczenia wykazały, że odrazu w retorcie powstaje ok. 70% siarki elementarnej, zaś gazy odlotowe mają 10—15% SO_2 i 2—3% H_2S. Badania nad wykorzystaniem również tych 30% siarki są jeszcze w toku.

Tą drogą przerobiony langbeinit pozwala na maksymalne wykorzystanie zawartych w nim składników ważnych dla przemysłu, które dotychczas sprowadzać musimy z zagranicy.

Inż. STANISŁAW SIKORA
Tow. Ekspl. Soli Potasowych, Stebnik.

Próby usuwania soli kuchennej z kainitu kałuskiego naturalnego

W toku badań przeprowadzonych nad otrzymywaniem szenitu z kainitu kałuskiego zauważyłem stosunkowo szybszą rozpuszczalność soli kuchennej niż soli potasowych zawartych w tymże surowcu, i to tak w temperaturze 60° jak i 25° C.

Zrobiłem przeto próbę wymycia soli kuchennej ze surowca kainitowego, jak się to dzieje w surowcu langbeinitowym z uwzględnieniem temperatury 0° C, tj. poniżej temperatury egzystencji kainitu.

Sposób przeprowadzenia prób był następujący:

Odważoną ilość surowca kainitowego mieszano mechanicznie (n mieszadła 60) w garnku blaszanym z odmierzoną ilością wody, przy tempe-

Tabela 1.

Skład surowca %	K_2O	K_2SO_4	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	NaCl	$CaSO_4$	NR	H_2O
Skład produktu	11,7	4,03	15,07	1,20	28,1	27,85	1,2	8,3	13,9
otrzymanego w 0° C	16,4	6,10	20,73	—	42,3	8,07	1,6	5,7	18,0

Tabela 2.

Surowiec kainitowy, zawierał ziarno ∅ 2—3 mm

Włożono surowca gr.	Włożono wody cm^3	Czas płukania min.
500	500	20

Przy	Otrzymano płukanego suchego w gramach	Skład półproduktu % K_2SO_4	% KCl	% $MgSO_4$	% NaCl	Otrzymano solanki cm^3	Skład solanki c. g.	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	NaCl
60°	72,0	17,6	8,9	34,8	12,9	645	1,373	124,0	6,9	199,1	183,9
40°	108,0	11,1	15,3	38,2	7,9	630	1,344	107,0	5,2	174,4	190,5
25°	145,0	7,84	17,7	40,0	9,1	625	1,313	93,4	2,8	147,3	189,5
0°	291,0	6,10	20,7	42,3	8,1	525	1,223	27,4	5,2	44,8	212,4

raturach 60°, 40°, 25° i 0°C, przy czym przy temperaturze 0°, temperatury tej sztucznie nie utrzymywałem. Po ukończeniu płukania solanka odstawała się 5 minut, po czym ze solanki brano próbę do analizy (w obliczeniach analitycznych nie uwzględniono poprawki na temperaturę). Następnie solankę oddzielano od osadu i mierzono objętościowo, uwzględniając część przypadającą do analizy. Osad odsączano na nuczy, suszono w 120° C i ważono. Tabela 1. przedstawia dane analityczne a tabela 2 wpływ temperatury na różnicę szybkości rozpuszczalności obu soli.

Tabela 3.

Przy temperaturze °C	W procentach włożonego		
	Straty w solance		Wydajność K_2O
	NaCl	K_2O	
60	88	86,5	18,7
40	88,8	75,5	29,2
25	87,8	63,0	41,6
0	80,0	15,5	81,5

Z tabeli 3 widać spadek strat K_2O w solance wraz ze spadkiem temperatury, szczególnie poniżej 25°. Przy wymywaniu soli kuchennej w 0°, temperatura solanki spadała do — 10°, po czym w ciągu 20 minut zwolna podnosiła się do + 4°.

Wobec stosunkowo pomyślnych rezultatów próbowałem wymywać sól kuchenną z kainitu o przemiale normalnym. Wziąłem do prób kainit o przemiale ziaren:

∅ > 1	mm	— 51,4%	
„ > 0,25	„	— 29,0%	12,45% K_2O
„ < 0,25	„	— 19,5%	

Warunki te same jak poprzednio, temperatura 0°, z tym, że w doświadczeniu II wziąłem, zamiast 500 ccm wody, 400 ccm wody + 100 gr. lodu.

Otrzymano:

	I.	II.
półprodukt suchy	224 gr.	212 gr.
solanka	570 ccm	610 ccm

Składu półproduktu nie podaję, gdyż jest bez znaczenia.

Skład solanki:	I.	II.
c. g.	1,263	1,260
KCl	58,6	58,6
$MgCl_2$	35,9	23,6
$MgSO_4$	63,9	77,6
NaCl	205,0	195,4

Tabela 4.

Surowiec kainitowy zawierał ziarna	∅ > 1 mm	∅ > 0,25 mm	∅ < 0,25 mm
Przemiał A. %	67,7	22,5	9,8
„ B. %	78,0	15,3	6,7

Skład surowca kainitowego	K_2O	K_2SO_4	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	NaCl	$CaSO_4$	NR	H_2O
Przemiał A. %	11,7	4,20	14,90	1,60	28,20	29,2	0,90	7,12	13,0
„ B. %	10,9	4,27	13,60	1,38	27,80	30,3	1,38	9,00	12,3

Włożono surowca 500 gr — Włożono 400 g wody i 100 g lodu — Temperatura od —1 do +2 °C

Przemiał	Czas płukania min.	Otrzymano półproduktu suchego w gr	Skład półproduktu w %-tach							Otrzymano solanki cm³	Skład solanki w gr/ltr					Wydajność w % włożonego	
			K_2O	Cl	H_2O	K_2SO_4	KCl	$MgSO_4$	NaCl		c. g.	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	NaCl	K_2O	$MgSO_4$
A.	20	257,0	15,7	14,9	17,3	5,2	20,4	42,0	8,60	570	1,239	43,0	23,7	43,1	204,6	69,0	76,5
	20	266,0	16,0	15,1	18,5	2,8	22,9	42,3	6,90	590	1 235	38,9	13,3	53,7	208,3	72,8	80,0
	10	274,0	16,3	16,1	15,0	1,6	24,4	43,0	7,3	578	1,219	30,6	14,4	42,1	202,0	76,5	86,8
	10	283,0	15,7	16,1	18,4	3,9	21,5	41,4	9,6	570	1,220	35,5	19,1	39,1	200,6	76,0	83,0
B.	20	250,0	16,2	15,4	17,7	4,2	22,0	41,8	8,3	610	1,239	37,7	11,3	50,8	206,5	74,5	75,0
	20	254,0	16,3	15,5	17,9	4,3	22,1	41,4	8,3	600						76,0	76,0
	10	303,0	15,1	18,0	15,0	3,9	20,6	38,9	13,6	585	1,197	27,2	13,8	32,2	179,6	84,0	85,0
	10	319,0	15,4	17,3	16,7	5,2	19,7	39,1	15,0	570						90,5	90,0

Straty K_2O w solance w % włożonego (I) 33,7 (II) 36,2

Doświadczenie I, pokazało, że przy takim przemiale straty K_2O rosną pokaźnie. W czasie rozpuszczania temperatura nie spadła poniżej 0^0, lecz odrazu podniosła się do $+ 7^0$. Ten wzrost temperatury jakoteż i skład solanki, a mianowicie stosunkowo duża zawartość $MgCl_2$, wskazywałyby na wymianę jonów SO_4 i Cl, połączoną z wysalaniem prawdopodobnie soli glauberskiej i wydzieleniem ciepła. Przeprowadzono tedy doświadczenie II, z dodatkiem lodu, celem niedopuszczania do podniesienia się temperatury, a tym samym szybszego rozpuszczania.

Dodatek lodu spowodował to, że temperatura solanki w czasie rozpuszczania podniosła się odrazu do $+ 3^0$ po czym w ciągu 20 minut powoli do $+ 6^0$. Skład solanki II wskazuje, że straty K_2O pozostają prawie te same.

Zrobiłem przeto jeszcze 2 doświadczenia ze surowcem o przemiale grubszym a mianowicie A i B. Wyniki tych doświadczeń przedstawia tabela 4.

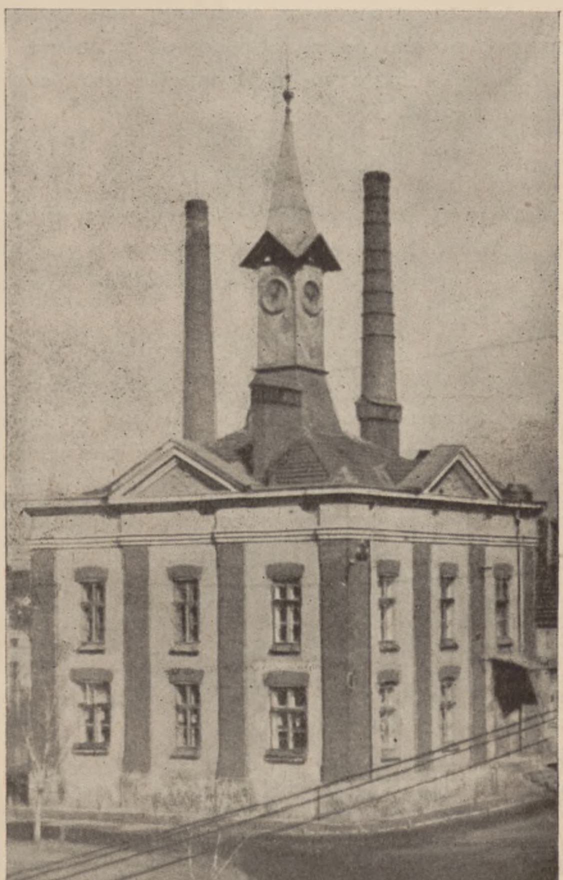
Dalszych prób ze surowcem o ziarnie jeszcze grubszym nie robiono. Również nie robiono specjalnych doświadczeń nad wpływem czasu płukania na straty względnie wydajność K_2O w procesie.

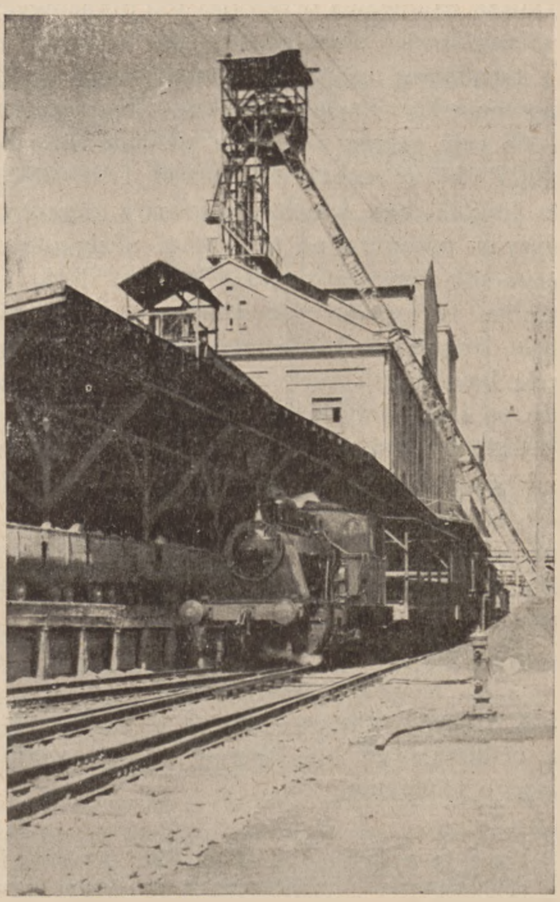
Doświadczenia nad wpływem ilości wody, pokazały, że nadmiar wody, obliczanej w stosunku do NaCl zawartej w surowcu, przyjąwszy granicę nasycenia solanki ok. 200 gr. NaCl w litrze solanki, powoduje proporcjonalne straty K_2O w solance. Odnosi się to do ziarna równomiernego.

Zestawiając wyniki i zdając sobie zresztą sprawę z pobieżności wykonanych doświadczeń można powiedzieć, że sposób ten tzn. rozpuszczania soli kuchennej w temperaturze ok. 0^0 C daje możność uzyskania surowca kainitowego, nadającego się do przeróbki w układzie praktycznie cztero-składnikowym.

Sposób ten z natury rzeczy ogranicza się do surowca nie zanadto zanieczyszczonego solami takimi jak sylwin, karnalit lub szenit, które rozpuszczając się łatwo, powodowałyby duże straty K_2O w solance, co zresztą odnośnie do szenitu zostało doświadczalnie stwierdzone.

Bardzo dobre wyniki dało również rozpuszczanie soli kuchennej w temperaturze ok. 0^0 C w surowcu langbeinitowym, gdzie okazało się, że stosując wodę o temperaturze 0^0, (przy czym czas rozpuszczania zwiększono do 30 minut), można zwiększyć wydajność K_2O o 15% w stosunku do wydajności otrzymywanej przy płukaniu w temperaturze ok. 20^0.





Laboratorium chemiczne. Kałusz, TESP. Szyb Sylwin.

STEFAN DĘBSKI I TADEUSZ KUCZYŃSKI
Zakład Nieorganicznej Technologii Chemicznej
Politechniki Lwowskiej.

Przeróbka langbeinitu na węglan potasu[1]

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Silny rozwój przemysłu chemicznego, a zwłaszcza takich jego gałęzi jak mydlarstwo, farbiarstwo, przemysł szkła, spowodował już przy końcu XIX w. tak wielki wzrost zapotrzebowania na węglan potasu, że ówczesne źródła tego podstawowego produktu chemicznego okazały się zupełnie nie wystarczającymi. To też gdy rozpoczęto eksploatację bogatych złóż soli potasowych w Strassfurcie, aktualną stała się przeróbka ich na produkt, którego brak dawał się dotkliwie odczuwać wobec wzrastającego wciąż zapotrzebowania.

Następstwem tego było uruchomienie w r. 1864 w Kalk fabrykacji K_2CO_3 z siarczanu potasu na drodze analogicznej do procesu Leblanca. Próba ta skończyła się jednak niepowodzeniem, głównie z powodu trudności technicznych. Do ostatecznego zaniechania tego tematu przyczyniło się opracowanie wygodniejszego i tańszego sposobu przerabiania chlorku potasu na węglan przez Engel-Prechta, oraz rozwój elektrolitycznego otrzymywania wodorotlenków i węglanów alkaliów.

Dalsze usiłowania przeróbki soli potasowych, a w szczególności siarczanu potasu i szenitu na drodze termicznej szły w kierunku redukcji dla otrzymywania K_2S i wielosiarczków. Na temat ten ukazał się cały szereg patentów głównie niemieckich: DRP 1547 (Precht), DRP 31148, DRP 409010 i wiele innych, bez większego zresztą znaczenia. Z nowszych patentów na ten temat zasługuje na uwagę patent amerykański 1975798 z r. 1934.

Celem tej pracy było zbadanie możliwości przeróbki langbeinitu płukanego na węglan potasu. Redukcja langbeinitu przy pomocy węgla jest ze względu na ilość ciał biorących udział w tym procesie złożoną. Zależnie od ilości środka redukującego i temperatury biegnie ona w różnych kierunkach dając różne produkty.

W wypadku użycia małych ilości węgla odpowiada przebieg reakcji w końcowym bilansie równaniu:

1) $K_2SO_4 . 2MgSO_4 + C = K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO$ (i CO_2).

W rzeczywistości reakcja redukcji z małą ilością środka redukującego nie biegnie wprost według powyższego równania.

Obok reakcji:

2) $MgSO_4 + C = MgS + CO$ i CO_2

zachodzi również redukcja K_2SO_4

3) $K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO$ (i CO_2).

Powstały K_2S reaguje dalej z $MgSO_4$:

4) $4MgSO_4 + K_2S = K_2SO_4 + 4MgO + 4SO_2$, oraz

5) $3MgSO_4 + MgS = 4MgO + 4SO_2$.

SO_2 jest produktem reakcji między siarczkiem i nierozłożonym siarczanem, powstaje więc przy użyciu małej ilości środka redukującego. Większe ilości węgla powodują zupełną redukcję siarczanów na siarczki, więc reakcje 4 i 5 zajść nie mogą.

Ostatecznie wskutek redukcyjnego działania K_2S na $MgSO_4$, przy użyciu małej ilości środka redukującego zachodzi rozkład siarczanu magnezu, podczas gdy siarczan potasu pozostaje nienaruszony.

Taka selektywna redukcja langbeinitu, umożliwiająca otrzymanie produktu bogatszego w składnik użyteczny tj. K_2O, względnie siarczanu potasu, jest przedmiotem patentu jednego z autorów[2]).

Chcąc prowadzić redukcję langbeinitu na siarczek potasu należy pracować z ilością węgla conajmniej 4 mole na mol langbeinitu, czyli ok. 11,5% wagowo.

6) $K_2SO_4 . 2MgSO_4 + 4C = K_2S + 2MgO + 2CO + 2CO_2 + 2SO_2$.

Jednakowoż jak wynika z pomiarów w przytoczonej poniżej tabelce 1, redukcja z wydzieleniem SO_2 nie przebiega ilościowo według równania 5 przy tej ilości węgla.

Chcąc przeprowadzić redukcję w sposób całkowity należy pracować z większą ilością węgla, niż to wskazuje równanie 5. Jak już wyżej zaznaczono w równaniu 4, powstały w pierwszej fazie redukcji siarczek potasu reaguje dalej z nierozłożonym siarczanem magnezu. W wypadku niezupełnego przebiegu redukcji należy się raczej obawiać pozostałości siarczanu potasu, co oczywiście obniża wydajność i czystość końcowego produktu. Należy więc użyć taką ilość węgla, aby niezależnie od redukcji siarczanu magnezu przez siarczek potasu mogła zajść reakcja:

7) $MgSO_4 + 2C = MgS + 2CO_2$

8) $MgSO_4 + 4C = MgS + 4CO$.

---

[1]) Pracę tę wykonano w roku 1936 i przesłano ją 29 października 1936 r. do Redakcji „Przemysłu Chemicznego" w celu opublikowania. Umieszczamy ją w naszym organie w porozumieniu z Redakcją „Przemysłu Chemicznego", jako odczyt zjazdowy.

[2]) T. Kuczyński, P. P. 19402, 24. XI. 1934.

Redukcja odpowiadająca wyżej wymienionym postulatom wymaga użycia 12 moli węgla na mol langbeinitu, czyli 34·6% wagowo.

Przebieg reakcji w tym wypadku odpowiada równaniu:

9) $K_2SO_4 . 2MgSO_4 + 12C = K_2S + 2MgS + 12CO$.

Oczywiście wskutek spalania się węgla potrzebny jest pewien nadmiar, aby zachować przez cały czas ogrzewania i studzenia stopu, atmosferę redukcyjną.

Jako materiałów wyjściowych w doświadczeniach, które są tematem tego artykułu użyto langbeinitu płukanego o czystości 98,5%, węgla drzewnego o zawartości ok. 75% C i węglanu wapnia o czystości ok. 95%.

Wstępne próby redukcji przeprowadzono w zwykłym tygielku porcelanowym, przy czym okazało się jednak, że wskutek trudności otrzymania żądanej temperatury, równomierności ogrzewania i przez tworzenie się wewnątrz tygla czarnej emalii wydajność procesu była za mała, ok. 15%.

Właściwe doświadczenia przeprowadzono w tygielku niklowym, umieszczonym na odpowiedniej podstawce w większym tyglu z Al_2O_3 i ogrzewanym w piecu gazowym Degussa. W celu dokładniejszej regulacji temperatury założono przyrządy pomiarowe dla gazu dopływającego i powietrza tłoczonego z dmuchawy. Piec Degussa uzupełniony tymi przyrządami okazał się bardzo wygodnym, umożliwiając dość dokładną ($\pm 25^0$ C) regulację temperatury i dając równomierne ogrzewanie całego tygla. Ilość powietrza i gazu starano się tak dobrać, aby zachować wskutek niezupełnego spalania atmosferę redukcyjną. Tok pracy był następujący:

Próbkę odpowiednio zestawioną rozcierano w moździerzu w celu dokładnego wymieszania i rozdrobnienia, po czym przenoszono do tygielka i umieszczano w piecu nastawionym uprzednio na żądaną temperaturę. Po ukończeniu redukcji i oziębieniu ługowano stop wodą o temperaturze 20^0 C. Czas ługowania wynosi przeciętnie ok. 20 min. łącznie z sączeniem od osadu złożonego w głównej masie z CaS i MgO. Ługowanie biegło bardzo łatwo, gdyż stop pod wpływem wody rozsypywał się na ciężki łatwo się osadzający proszek umożliwiając dekantację. W celu oznaczenia alkaliczności pochodzącej od węglanu potasu, część roztworu wysycano przy pomocy CO_2 aż do odpędzenia siarko wodoru.

Czynność tę przeprowadzano w temperaturze pokojowej, gdyż odpędzanie siarkowodoru w temperaturze wyższej trwa dłużej i następuje częściowe wytrącenie siarki trudno odsączalnej. Zachodziło to zwłaszcza w próbkach z małą ilością węglanu wapnia, a więc zawierających dużo siarczków w roztworze. W trakcie wprowadzania CO_2 wytrącały się najpierw węglany wapnia i magnezu. Powstający stąd osad po pewnym czasie znikał wskutek przejścia węglanów obojętnych w kwaśne, łatwo rozpuszczalne i dopiero w tym stadium rozpoczynało się wydzielanie siarkowodoru. Po zupełnym wyparciu H_2S roztwór gotowano przez pewien czas dla rozłożenia kwaśnych węglanów, po czym sączono od osadu, zawierającego głównie węglan wapnia i magnezu i niekiedy trochę wytrąconej siarki. Przesącz zawierający teraz tylko K_2CO_3 miareczkowano 1/10 n. kwasem solnym w obecności metyloranżu jako indykatora. Otrzymane wyniki na alkaliczność przeliczano w % na potas zawarty w użytym do reakcji langbeinicie.

Doświadczenia prowadzono w kierunku ustalenia optymalnych warunków, ze względu na wydajność procesu. Tymi badanymi parametrami były: 1. skład mieszaniny dla redukcji, 2. temperatura redukcji, 3. czas ogrzewania, 4. wpływ dodatków.

Badanie poszczególnych parametrów według wyżej przytoczonego planu przeprowadzono w ten sposób, że wykonano cały szereg doświadczeń zmieniając badany parametr, przy równoczesnej niezmienności pozostałych.

Wyniki podane w niżej przytoczonych tabelkach są średnimi z kilku identycznych pomiarów.

Tabela 1.

Temp. ok. 950^0 C $\pm 25^0$. Czas ogrzewania 1 godz.

L. p.	Skład miesz. do redukcji			Wydajność %	SO_4 pozostałe w % wprowadz.
	Langb. g	Węgiel g	$CaCO_3$ g		
1.	2,5	0,5	0,7	15,7	25
2.	„	1,0	„	18,2	24,2
3.	„	1,2	„	30,8	21,5
4.	„	1,5	„	32, 1	21,1
5.	„	1,7	„	35,9	—
6.	„	3,0	„	35,0	21,5

Tab. 1 zawiera wyniki doświadczeń przeprowadzonych w celu zbadania wpływu ilości węgla na przebieg redukcji. Przy ilościach węgla odpowiadających równaniu: $K_2SO_4 . 2Mg SO_4 + 4C$, reakcja prawie że nie zachodzi w tych warunkach. Przyczyną tego, oprócz nie zupełnego przebiegu reakcji samej redukcji, może być również mała ilość $CaCO_3$ powodująca dużą pozostałość w stopie siarczków ulegających wtórnemu utlenieniu, jak to wynika z danych przytoczonych w tab. 6. Najlepsze wyniki dla tych warunków osiągnięto przy użyciu 12 moli węgla na 1 mol langbeinitu z ok. 50% nadwyżką, która się częściowo spala z powietrzem dochodzącym z zewnątrz (pomiar 6).

Oznaczony $^0/_0$ pozostałego SO_4 w stosunku do zawartego w langbeinicie po przeliczeniu, odpowiada co do ilości tej części siarczanu potasu, która nie przeszła w węglan. Potwierdza to przypuszczenie, iż w ogólnym bilansie ulega redukcji przede wszystkim siarczan magnezu, a dopiero potem siarczan potasu.

Następną grupę doświadczeń przeprowadzono zmieniając ilość węglanu wapnia.

Tabela 2.
Temp. ok. 950° C ± 25°. Czas ogrzewania 1 godz.

Lp.	Skład mieszanki do redukcji			Wydajność %
	Langb. g	Węgiel g	$CaCO_3$ g	
1.	2,5	1,7	0,9	35,1
2.	"	"	1,2	34,8
3.	"	"	1,5	43,7
4.	"	"	1,8	66,4
5.	"	"	2,2	71,3
6.	"	"	2,5	77,0
7.	"	"	3,0	76,8
8.	"	"	3,5	75,0

Korzystny wpływ węglanu wapnia na wydajność jest widoczny z przytoczonych w powyższej tabelce wyników. Maksymalna ilość $CaCO_3$ potrzebna przy teoretycznym przebiegu reakcji wynosi 3 mole na mol langbeinitu.

10) $K_2SO_4 . 2MgSO_4 + 12C = K_2S + 2MgS + 12CO$ (i CO_2)

11) $K_2S + 2MgS + 3CaCO_3 = K_2CO_3 + 2MgCO_3 + 3CaS$

12) $2MgCO_3 = 2MgO + 2CO_2$.

Z pomiarów wynika, że jednak potrzebny jest pewien nadmiar ok. $30^0/_0$. Możliwe, że nadmiar węglanu wapnia działa korzystnie wskutek spulchniania stopu przez wywiązujący się z rozkładu $CaCO_3$ bezwodnik węglowy.

Pomiary 7 i 8 wskazują, że powyżej tego optimum węglan wapnia nie wywiera widocznego wpływu na wydajność.

Stopień redukcji SO_4 natomiast zależy od ilości $CaCO_3$. Świadczy o tym spostrzeżenie, że próbki zawierające małą ilość węglanu wapnia wydzielały w czasie ogrzewania SO_2, podczas gdy zwiększenie ilości $CaCO_3$ powodowało zanik SO_2 w gazach wydzielających się ze stopu.

Interesująco przedstawia się zawartość siarczków w roztworze po wyługowaniu stopu. Oznaczono ją przez zmiarowanie jodem określonej części roztworu przed wysyceniem bezwodnikiem węglowym. Otrzymane wyniki przeliczono dla porównania jako K_2S w $^0/_0$ na znalezioną ilość K_2CO_3. Jest to oczywiście pewna dowolność, siarczki bowiem w roztworze pochodzą nie tylko z nieprzereagowanego K_2S, lecz również z MgS i CaS ulegających częściowemu rozkładowi w czasie ługowania.

Okazało się, że ze wzrostem ilości $CaCO_3$ zawartość siarczków spada bardzo silnie. Tak np. próbka zawierająca 0,9 gr $CaCO_3$ na 2,5 gr langbeinitu (pom. 1 tab. 2) zawierała po przeliczeniu w powyższy sposób $120^0/_0$ K_2S, a próbka z pom. 6 (tab. 2) tylko $8^0/_0$ K_2S. Świadczyła o tym już sama barwa roztworów, które w pierwszym wypadku były żółte, a w drugim zupełnie bezbarwne. Widocznie powstały w czasie reakcji CaS jest bardzo mało reaktywny i ulega przy ługowaniu tylko minimalnemu rozkładowi w przeciwieństwie do MgS.

Minimalna zawartość siarczków w roztworach pochodzących ze stopów z dużą ilością $CaCO_3$ świadczy o prawie zupełnym przebiegu reakcji:

$$K_2S + CaCO_3 = K_2CO_3 + CaS$$

oraz $MgS + CaCO_3 = MgO + CO_2 + CaS$.

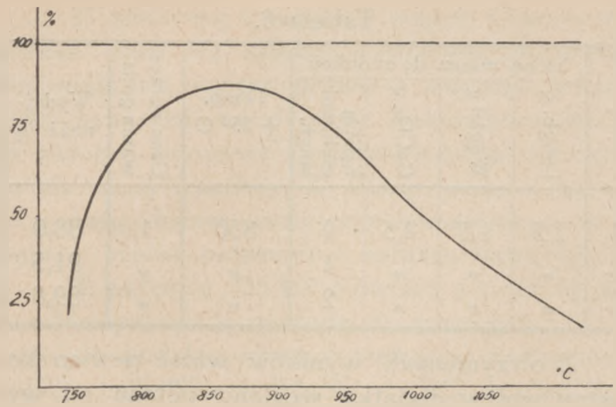
Przy przytoczonych wyżej pomiarach zauważono mimo stosunkowo niskiej temperatury, ulatnianie się soli potasowych, które tworzyły na pokrywce tygielka nalot zawierający również trochę cjanków. Widocznie stosowana temperatura była za wysoka. W celu zbadania wpływu temperatury wykonano szereg doświadczeń z próbkami o najkorzystniejszym według poprzednich pomiarów składzie. Wyniki tych pomiarów podane są w tab. 3.

Tabela 3.
Czas ogrzewania 1 godz.

L. p.	Skład miesz. do redukcji			Wydajność %	Temper. ± 25° C
	Langb. g	Węgiel g	$CaCO_3$ g		
1.	2,5	1,7	2,6	31,5	1200
2.	"	"	"	58,2	1000
3.	"	"	"	72,1	950
4.	"	"	"	84,8	900
5.	"	"	"	88,4	860
6.	"	"	"	86,7	830
7.	"	"	"	71,7	800
8.	"	"	"	27,5	750

Przebieg krzywej wpływu temperatury na wydajność (rys.1) wskazuje na istnienie optimum w granicach 830—900° C. W temperaturach niższych widocznie przebieg procesu jest zbyt powolny, w wyższych natomiast następuje silny spadek wydajności wskutek lotności soli potasowych. Oprócz temperatury również czas ogrzewania wpływa na wydajność. Obydwa te parametry są uzależnione z jednej strony od kinetyki zachodzących reakcyj, a z drugiej od prężności pary soli potasowych w danej temperaturze. W temperaturach wyższych wpływ drugiego czynnika jest przeważający.

Z pomiarów przytoczonych w tab. 3 wynika, że najlepsze wyniki daje ogrzewanie w temperaturze ok. 860° C przy stałym czasie ogrzewania 1 godz.



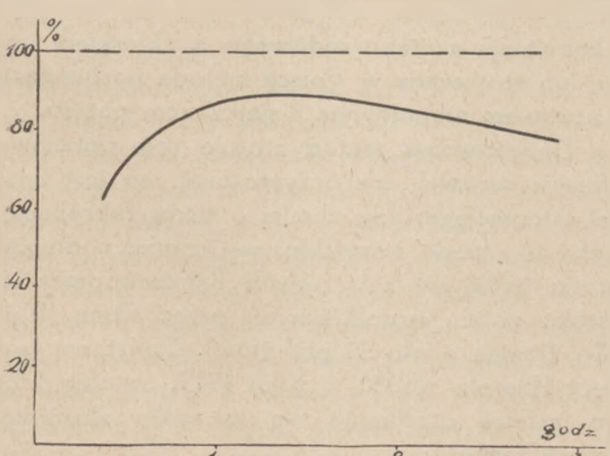
Rys. 1. Wpływ temperatury na wydajność procesu.

Jak już wyżej zaznaczono o wydajności decyduje również czas ogrzewania. Pomiary wykonane w tym kierunku zestawiono w tab. 5.

Tabela 5.

p. p.	Skład miesz. do red. Langb. g	Węgiel g	$CaCO_2$ g	Temp. $\pm 25^0$ C	Czas ogrzew. godz.	Wydajność %
1.	2,5	1,7	2,5	850	0,5	71,6
2.	"	"	"	"	0,75	79,0
3.	"	"	"	"	1,0	87,8
4.	"	"	"	"	1,5	88,2
5.	"	"	"	"	2,0	85,5
6.	"	"	"	"	2,5	84,3

Czas liczono od chwili ukazania się płomienia nad próbką, czyli ok. 10 min. po rozpoczęciu ogrzewania. Optimum czasu ogrzewania dla tych warunków wynosi od 1 do 1,5 godz. Dalsze ogrzewanie powoduje lekki spadek wydajności (rys 2) wskutek lotności soli potasowych, lub ewentualnego wtórnego utlenienia nieprzereagowanego K_2S i CaS.



Rys. 2. Zależność wydajności od czasu ogrzewania.

Bardzo ważnym okazał się sposób chłodzenia stopu. Próbki chłodzone wolno w odkrytym tygielku wykazywały spadek wydajności tym większy im wolniejsze było chłodzenie.

Tabela 6.

L. p.	Skład miesz. do red. Langb. g	Węgiel g	$CaCO_3$ g	Temp. $\pm 25^0$ C	Czas ogrzew. godz.	Wydajność %
1.	2,5	1,7	2,5	850	1	87
2.	"	"	"	"	"	40,6
3.	"	"	"	"	"	9,6

Próbkę z pom. 1 studzono przez pozostawienie tygielka na bloku żelaznym. W ten sposób postępowano normalnie. Próbka z pom. 2 była studzona powoli przez umieszczenie tygielka na podstawce azbestowej przy czym usunięto przykrywkę. Próbka l. p. 3. była oziębiana przez pozostawienie w piecu Po 10 godz. była ona prawie zupełnie biała wskutek spalenia się całego węgla przez powolne jarzenie. Ten silny spadek wydajności da się wytłumaczyć wtórnym utlenieniem siarczków podczas studzenia, poprzez pośrednie stadia aż do siarczanów: $MeS + 2O_2 = MeSO_4$ W czasie ługowania zachodzi wymiana: $K_2CO_3 + MeSO_4 = K_2SO_4 + MeCO_3$ nierozp. Me oznacza wapń lub magnez. Zjawisko to jest bardzo niepożądane, bo powoduje nie tylko spadek wydajności, lecz również powstały K_2SO_4 zanieczyszcza produkt końcowy.

Użyty do doświadczeń langbeinit zawierał mimo silnego odmycia ok. 0,5% chlorku sodu. W literaturze omawiającej proces Leblanca są wzmianki świadczące o niekorzystnym wpływie chlorków na przebieg redukcji. W celu ustalenia czy taki wypadek nie zachodzi również przy langbeinicie, wykonano kilka doświadczeń z langbeinitem zanieczyszczonym dodatkowo chlorkiem potasu.

Tabela 7.

L. p.	Skład miesz. do redukcji Langb. g	Węgiel g	$CaCO_3$ g	KCl % langb.	Temp. $\pm 25^0$ C	Czas ogrzewania godz.	Wydajność %
1.	2,5	1,7	2,5	0,5	850	1	86,6
2.	"	"	"	2,0	"	"	87,2
3.	"	"	"	5,0	"	"	86,0
4.	"	"	"	10,0	"	"	86,5

Chlorek potasu przy tych pomiarach wysublimowywał i osadzał się w postaci drobniutkich kryształków na chłodniejszych częściach tygielka. Z doświadczeń tych wynika, że KCl nie wywiera widocznego wpływu na wydajność. Oczywiście obecność jego jest niepożądana ze względu na czystość K_2CO_3. Po ustaleniu optymalnych wa-

runków wykonania stopu i najkorzystniejszego składu mieszaniny do redukcji przerobiono partie 20 gr. langbeinitu w porcjach po 4 gr. dla zanalizowania otrzymanego produktu końcowego. Otrzymano 6,45 gr. węglanu potasu o składzie: K_2CO_3 85,8%, CaO 0,6%, MgO 3,2%, Cl 1,4%, SO_3 6,5%, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 0,15%, SiO_2 0,23%. Odpowiada to 86,8% wydajności liczonej na potas zawarty w langbeinicie.

Niekorzystną okolicznością przy przeróbce langbeinitu na drodze termicznej jest obecność w jego cząsteczce ponad dwa mole siarczanu magnezu. Siarczan magnezu w czasie ogrzewania przechodzi w nietopliwy w danej temperaturze MgO, bądź też MgS, które to ciała wraz z wprowadzonym $CaCO_3$ tworzą płonny balast, obniżając stopień zmiękczenia stopu i utrudniają wskutek tego spulchnienie masy przez wywiązujące się w czasie reakcji gazy. Jest to dla tego rodzaju reakcji między ciałami stałymi bardzo nie pożądanym, gdyż wpływa hamująco na kinetykę reakcji.

Starano się usunąć tę trudność przez dodanie do stopu czystego K_2CO_3, któryby odgrywał rolę topnika. Przebieg reakcji z dodatkiem węglanu potasu da się ująć następującymi równaniami:

12) $K_2SO_4.2MgSO_4 + 2K_2CO_3 = 3K_2SO_4 + 2MgCO_3$

$$2MgCO_3 = 2MgO + 2CO_2$$

13) $3K_2SO_4 + 12C + 3CaCO_3 = 3K_2CO_3 + 3CaS +$
$+ 12CO$ (i CO_2).

Tabela 8.

L. p.	Skład miesz. do redukcji				Temp. $\pm 25^0$ C	Czas ogrzewania godz.	Wydajność %
	Langb. g	Węgiel g	$CaCO_3$ g	K_2CO_3 mol/mol langb.			
1.	2,5	1,7	2,5	0	850	1	88,0
2.	„	„	„	1	„	„	91,5
3.	„	„	„	2	„	„	89,8

Z otrzymanych wyników widać pewien korzystny wpływ dodatku węglanu potasu na wydajność. Przy tej okazji zauważono wzrost zawartości siarczków w roztworze po wyługowaniu z 10% K_2S na ok. 17% K_2S liczonych w sposób wyżej podany.

* * *

Otrzymane wyniki upoważniają do stwierdzenia, że przeróbka langbeinitu na węglan potasu jest możliwa i przy odpowiednim doborze parametrów przebiega z wydajnością zupełnie zadawalającą. Sprawa ta wymaga oczywiście przepracowania na skalę półtechniczną i może być aktualną przy odpowiedniej koniunkturze gospodarczej, zwłaszcza jeśli się uwzględni fakt, że langbeinit jest surowcem krajowym, w stosunku do swej ilości nie wykorzystanym należycie i że dotychczasowa jego przeróbka na drodze mokrej jest mimo wszystko bardziej skomplikowaną od termicznej.

Dr Inż. TADEUSZ PIECHOWICZ

Fabrykacja saletry potasowej z surowych soli potasowych.

(Odczyt wygłoszony dnia 4 maja 1937 na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Saletra potasowa nie jest szerzej stosowana do celów nawozowych, pomimo, że z pomiędzy wszystkich azotanów ta właśnie sól ma najlepsze własności techniczne: jest najmniej hygroskopijna, a przede wszystkim nie zawiera żadnego balastu, bo jej kation, potas, jest równie cennym składnikiem nawozowym jak anion. Saletra potasowa jest zbyt droga w porównaniu z innymi nawozami i nie było dotąd metody, którąby pozwoliła fabrykować ją po cenie dostatecznie niskiej, umożliwiającej szerokie zastosowanie w rolnictwie.

Istnieje natomiast obfita literatura patentowa, dotycząca tego przedmiotu, co dowodzi, że ważność jego jest należycie oceniana. Patenty można podzielić na dwie grupy. Jedne z nich zajmują się sposobami fabrykacji azotanu z czystych soli potasowych, podają więc metody tego typu jak znana konwersja azotanu sodowego z chlorkiem potasu, lub stosowana w Polsce metoda posługująca się azotanem wapniowym i siarczanem potasu.

Druga grupa metod stosuje sole potasowe w formie surowej, nie oczyszczonej, co jest bardziej interesujące, gdy chodzi o tanią fabrykację. Trzeba tu przede wszystkim wspomnieć o długim szeregu patentów zgłaszanych najpierw przez H. Hampla, potem uzupełnianych przez firmę Wolf & Co. (razem około 30 patentów). Podstawą jest patent Hampla 321030 z roku 1919, według którego saletrę otrzymuje się w cyklu złożonym z trzech reakcyj:

(1) $CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

$$K_2SO_4 + Ca(NO_3)_2 = 2KNO_3 + CaSO_4$$

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O = CaCO + (NH)_2SO_4$$

W pierwszej z węglanu wapnia i kwasu azotowego robi się saletrę wapniową. W drugiej otrzymuje się azotan potasu i siarczan wapnia, który ostatecznie w trzeciej reakcji przerabia się na siarczan amonowy i węglan wapnia, wracający do pierwszej wymiany. W sumie zatem z siarczanu potasu, kwasu azotowego i amoniaku, otrzymujemy azotan potasowy i siarczan amonowy.

W patencie 335 819 (również z r. 1919) stosuje Hampel swoją metodę do surowych soli potasowych podając schemat reakcyjny następujący:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 + \underset{\text{sól potasowa twarda}}{(MgSO_4 + KCl + xNaCl)} =$$

$$= CO_2 + \underset{\text{pozostałość}}{(CaSO_4 + x\,NaCl)} + \underset{\text{roztwór}}{2\,KNO_3 + MgCl_2} + H_2O$$

$$CaSO_4 + 2NH_3 + MgO + CO_2 = CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

W pierwszej reakcji z węglanu wapniowego, kwasu azotowego i soli potasowej, zawierającej magnez, potas, sód, chlor i jon siarczanowy, otrzymujemy osad siarczanu wapnia i soli kuchennej, oraz roztwór zawierający azotan potasowy i chlorek magnezu nasycony chlorkiem sodowym. Druga reakcja jest znanym zamknięciem cyklu, nie przedstawiającym nic ciekawego. Po oddzieleniu osadu z pierwszej reakcji otrzymujemy roztwór taki, jaki wypadłby z konwersji azotanu magnezowego z chlorkiem potasu. Zupełne wydzielenie azotanu potasowego z tego roztworu nie jest rzeczą prostą. Nic dziwnego też, że pomimo opracowania w kilkunastu patentach najdrobniejszych szczegółów procesu, metoda okazała się zbyt skomplikowana, ażeby znaleźć zastosowanie w praktyce.

Na podobnych zasadach oparty jest proces opatentowany w r. 1929 przez firmę Kali Chemie (pat. niem. 551 419).

(2) $CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

$(NH_4)_2SO_4 + 2\,(K, Na)\,Cl = (K, Na)_2SO_4 + 2\,NH_4Cl$

$Ca(NO_3)_2 + (K, Na)_2SO_4 = 2\,(K, Na)\,NO_3 + CaSO_4$

$CaSO_4 + NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$

Cykl składa się z czterech reakcyj: z węglanu wapniowego i kwasu azotowego robimy saletrę wapniową, z siarczanu amonowego zaś i sylwinitu siarczan sodowo-potasowy. Wymiana tego ostatniego z saletrą daje azotan sodowo-potasowy i siarczan wapnia, który znanym sposobem przerabia się na węglan i zużywa w następnym cyklu.

Mamy tu więc znowu cykl reakcji konwersyjnych ze zwykłymi trudnościami wynikającymi stąd, że najważniejsze z nich przebiegają w stopniu niezupełnym, a znaczna część wartościowych składników pozostaje w ługu poreakcyjnym.

Znacznie prostszy jest sposób według patentu 491 567 z r. 1925. Jest to zwyczajna konwersja saletry sodowej z chlorkiem potasowym, nie czystym jednak, lecz zawartym w sylwinicie. Chlorek sodowy z sylwinitu nie bierze udziału w reakcji i jest oddzielony od ługu reakcyjnego razem z chlorkiem sodowym konwersyjnym.

Wreszcie trzeba wspomnieć o fabrykacji nawozu sztucznegp „potazote". Nie jest to wprawdzie azotan, ale fabrykacją jego opiera się na tych samych zasadach, co przedstawione tutaj procesy, a zasługuje na uwagę, ponieważ jest bardzo prosta i od dawna już prowadzona w kilku fabrykach francuskich. Jest to proces podobny do solvayowskiego, ale zamiast czystej soli używa się sylwinitu. Z roztworu wypada kwaśny węglan sodowy, a po odfiltrowaniu wymraża się mieszaninę chlorku amonowego i potasowego, stanowiącą właśnie „potazote".

W Polsce opracowano metodę fabrykacji o tyle zbliżoną do omówionych przed chwilą, że surowcem dla niej jest także sylwinit. Podczas jednak, gdy tamte metody opieraią się na cyklu reakcji chemicznych, powodujących nieraz duże trudności w przeprowadzeniu procesu, to sposób zaproponowany przez prof. Kuczyńskiego, odznacza się szczególną prostotą pod względem chemicznym i technologicznym.

Dla wyjaśnienia zasad tej metody muszę jeszcze przytoczyć niektóre patenty niemieckie.

Pierwszym z tej grupy jest patent 476 254, zgłoszony przez IG Farbenindustrie w r. 1924. Opisuje on otrzymanie azotanu sodowego i chlorku amonowego w następujący sposób. Do ługu reakcyjnego wprowadza się w ciągu pewnego czasu równoważne ilości azotanu amonowego i chlorku sodowego. Po 3 godzinach reakcja jest ukończona i mamy w ługu zawieszone kryształy azotanu sodowego o wielkości 0,5—1 mm i ciężarze właściwym 2,3 i kryształy chlorku amonowego o wielkości ok. 0,02 mm i ciężarze właściwym 1,5. Dzięki ogromnej różnicy wielkości i ciężarów wł. można łatwo rozdzielić obie sole przez rozszlamowanie ługiem reakcyjnym, którego ciężar właściwy jest 1,4. Ług pozostały po rozdzieleniu soli służy do następnej reakcji.

Inny patent IG (493 000) stosuje tę samą metodę do otrzymywania azotanu potasowego z chlorku potasu i azotanu amonu, a patent 505 777 rozszerza ją na wszystkie reakcje, w których otrzymuje się sole amonowe obok soli alkaliów lub ziem alkalicznych. Firma Bamag-Meguin zastrzega w swoich patentach inne sposoby rozdzielania soli niż przez szlamowanie, mianowicie rozsiewanie pod cieczą i flotację (pat. niem. 567 363 i 567 844).

Sposoby podane w tych patentach są zupełną nowością. Prowadzi się według nich reakcje tak, ażeby z roztworu krystalizowały równocześnie dwie sole i te rozdziela się mechanicznie, korzystając z różnych własności fizycznych kryształów.

Zalety tego sposobu są widoczne; reakcję prowadzi się izotermicznie, więc odpada koszt grzania i chłodzenia i wszystkie niedogodności związane z tymi czynnościami. Ważniejsze jeszcze jest, że reakcja nie daje żadnych ługów odpadkowych. Ług reakcyjny jest tylko ośrodkiem pośredniczącym w reakcji, ale nie zużywa się, ilość jego nie zmienia się. Z dowolnych ilości soli wprowadzonych do reakcji otrzymujemy równoważne masy produktów ze stuprocentową wydajnością. Jedynym powodem strat może być niedostateczne rozdzielenie produktów. Jest jednak wiele par soli krystalizujących w ten sposób, że rozdzielenie jest bardzo łatwe. Gdy jedną ze soli jest azotan sodu, lub potasu, mający naturalną niejako skłonność do tworzenia dużych kryształów, drugą zaś solą chlorek amonowy lub sodowy, które tworzą drobne kryształki, wtedy rozdzielenie soli przez rozsianie lub rozszlamowanie da się uskutecznić wcale dokładnie.

W Zakładzie Nieorganicznej Technologii Chemicznej Politechniki Lwowskiej, gdzie już od dawna były prowadzone prace nad krystalizacją opanowaną i nad rozdzielaniem mechanicznym soli krystalizujących równocześnie z jednego roztworu [1]), opracowano i zgłoszono do ochrony patentowej kilka metod otrzymywania azotanu potasowego opartych na tych samych zasadach co przedstawione przed chwilą patenty niemieckie [2]).

Według patentów niemieckich, możliwa jest tylko taka konwersja, której produktem jest chlorek amonowy, dający się dzięki małemu ciężarowi właściwemu łatwo oddzielić przez szlamowanie. Okazało się jednak, że stosując odsiewanie jako sposób rozdzielania, można zamiast azotanu amonowego użyć sodowego, bo chlorek sodowy krystalizuje w kryształach tak drobnych jak salmiak i daje się doskonale oddzielić od azotanu potasowego.

Zastosowanie azotanu sodowego do tej reakcji w miejsce amonowego daje możliwość niezmiernie prostej przeróbki sylwinitu. Roztwór reakcyjny jest nasycony chlorkiem sodowym, więc ten składnik sylwinitu nie rozpuszcza się, nie bierze wcale udziału w reakcji. Po skończeniu procesu musimy go oddzielić od utworzonego azotanu razem z chlorkiem sodowym, pochodzącym z konwersji. Nie przedstawia to żadnych trudności, jeżeli sylwinit był uprzednio dosyć drobno zmielony (0·2 mm).

W całości zatem przeróbka sylwinitu na azotan potasowy przedstawia się następująco: Sylwinit drobno zmielony i azotan amonowy wprowadza się przy energicznym mieszaniu do roztworu nasyconego chlorkiem sodowym i azotanem potasowym. Azotan amonowy i chlorek potasowy z sylwinitu rozpuszcza się, a z rotworu krystalizują sól kuchenna i saletra potasowa. Jeżeli były zachowane pewne warunki dotyczące mieszania, temperatury, sposobu wprowadzenia soli i stosunku mas soli i ługu, to po 2—3 godzinach otrzymujemy duże i równe kryształy azotanu potasowego, dające się dobrze odsiać od reszty. Wprowadzamy wszystko na sito o wielkości oczek 0·3—0·5 mm zanurzone w ługu reakcyjnym i odsiewamy. Azotan potasowy po zebraniu z sita i wysuszeniu zawiera ok. 6% chlorku sodowego, pozostałość po odfiltrowaniu ok. 10% azotanu. Zanieczyszczenia pochodzą głównie z ługu przyczepnego i mogą być usunięte przez przemycie wodą, lub nasyconym roztworem czystej soli. W ten sposób możemy otrzymać produkty zupełnie czyste (poniżej 1% zanieczyszczeń) [3]).

Konwersja sylwinitu z azotanem amonowym jest procesem bardziej skomplikowanym. Składa się z dwu reakcyj, które trzeba przeprowadzać oddzielnie. Pierwsza odbywa się w roztworze nasyconym solą kuchenną (obok chlorku amonowego i azotanu potasowego) więc bierze w niej udział tylko chlorek potasowy z sylwinitu. Po odsianiu azotanu potasowego, pozostałość składająca się z chlorku amonowego i sodowego przenosi się do drugiego roztworu, nasyconego azotanem sodowym (obok chlorku amonowego). W roztworze tym rozpuszcza się chlorek sodowy i dodany w równoważnej ilości azotan amonowy a równocześnie krystalizuje saletra sodowa i nowa porcja chlorku amonowego. Po rozsianiu, odfiltrowaniu i wysuszeniu soli proces jest ukończony.

Sposób opisany tutaj w najogólniejszych zarysach został bardzo szczegółowo opracowany [4]) i w wielu punktach znacznie ulepszony. Przedewszystkim uproszczono przejście z fazy pierwszej, w której otrzymuje się azotan potasowy, do drugiej fazy, sodowej w ten sposób, że pozostałości z pierwszej reakcji nie oddziela się od ługu (tzw. ługu K), lecz przez dodatek odpowiedniej ilości azotanu amonowego przeprowadza się go w ług potrzebny do reakcji drugiej (ług N). Po oddzieleniu produktów tej reakcji dodaje się do ługu sylwinitu, co powoduje ponowną zmianę na ług K.

Opracowanie reakcji tego rodzaju wymagało zbadania równowag w układzie pięcioskładnikowym — K — Na — NH_4 — Cl — NO_3 — H_2O, który dotąd nie był dostatecznie znany. Ilościowe

---

[1]) T. Kuczyński, P.P. 20678; Z. Stanisz, Przemysł Chem. 18. 25. 1934.

[2]) T. Kuczyński i T. Piechowicz, P.P. 20678 i 47832.

[3]) Proces ten opracowywali doświadczalnie J. Kwasikówna i J. Łotocki.

[4]) T. Kuczyński i T. Piechowicz, P. P. 49128 i 50272.

zbadania tak złożonego układu nie mogło oczywiście wchodzić w zakres tej pracy. Stwierdzono tylko jakościowo, przy pomocy badań mikroskopowych, jakie fazy stałe mogą równocześnie współistnieć z roztworami, co już wystarczyło do naszych celów. W szczególności ustalono, że istnieje roztwór (ług K) w równowadze z chlorkiem potasowym, sodowym i amonowym oraz azotanem potasu równocześnie, obok niego zaś roztwór N w równowadze z chlorkiem sodowym i amonowym oraz azotanem potasowym i sodowym. Układ wzajemny brył nasycenia przedstawia zamieszczony w publikacji następnej p. asyst. J. Żaby z tym, że punkt K nazwany został III, a N — II.

Metoda fabrykacji saletry potasowej z sylwinitu opisana przezemnie odróżnia się od metod podawanych w patentach niemieckich tym przede wszystkim, że jest bardzo prosta pod względem chemicznym. Zarazem strona technologiczna procesu składa się z nie wielu dobrze znanych czynności łatwych do wykonania. Jedyną nowością jest rozsiewanie kryształów pod cieczą, najistotniejszą jednak rzeczą jest właściwe prowadzenie krystalizacji.

Sprawa ta została już zupełnie opanowana i opracowana w najdrobniejszych szczegółach w doświadczeniach laboratoryjnych na Politechnice Lwowskiej. Należałoby sobie życzyć, ażeby proces ten został jak najprędzej opracowany w skali półtechnicznej, co pozwoli przeprowadzić przybliżoną kalkulację opłacalności i zorientować się czy przy pomocy tej metody uda się saletrę potasową wprowadzić jako nawóz sztuczny tak szeroko stosowany jak na to przez swe właściwości zasługuje

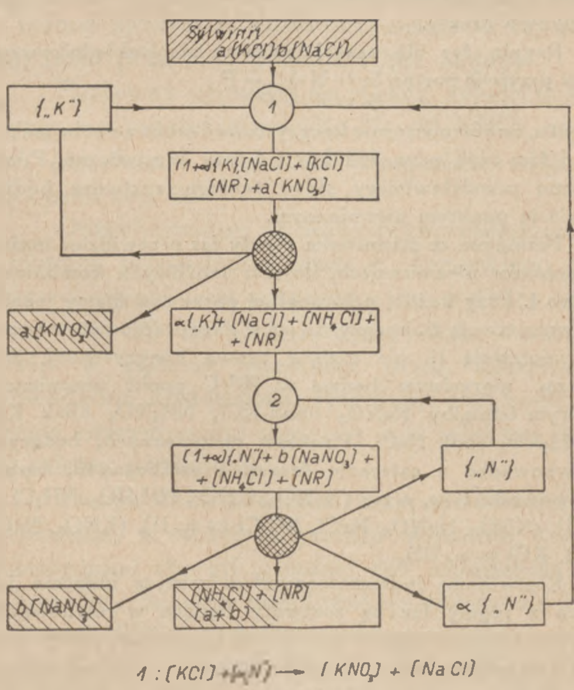
JAROSŁAW ŻABA
Zakład Nieorganicznej Technologii Chemicznej Politechniki Lwowskiej.

Ulepszenia przeróbki sylwintu na azotany

(Odczyt wygłoszony dnia 4 maja 1937 na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie.)

W czasie od 1. X. 1936 do chwili obecnej przeprowadziłem szereg doświadczeń w celu dalszego rozwinięcia i ulepszenia metod przeróbki sylwinitu polskiego na azotany potasu i sodu, oraz chlorek amonowy przez konwersję z azotanem amonowym w układzie 5-składnikowym wedle patentu polskiego 47 832 i uzupełniających go 49 128 i 50 273.

Sposób przeprowadzenia tej konwersji jak wiadomo znamienny jest otrzymywaniem KNO_3 i $NaNO_3$ z sylwinitu w jednym cyklu zamkniętym, bez uprzedniego rozdzielania KCl i NaCl, oraz bez oddzielania od iłu, którego zawartość w surowcach polskich przekracza nieraz nawet $25^0/_0$.



Rys. 1.

Zasadniczy schemat reakcji został opracowany przez prof. Kuczyńskiego i dra Piechowicza, podaję tutaj jego schemat jedynie dla przypomnienia.

Faza pierwsza przeróbki, której celem jest otrzymanie saletry potasowej, polega jak widać ze schematu na przereagowaniu KCl zawartego w sylwinicie na KNO_3, a to przez wkraplanie ługu „N" do zbiornika z ługiem „K", w którym jest zawieszony sylwinit. (Ług „K" jest to ług nasycony w stosunku do KNO_3, NH_4Cl — (KCl), NaCl). Sama metoda polega zasadniczo na przeróbce KCl i NaCl z azotanem amonowym, w fazie pierwszej używa się jednak nie stałego NH_4NO_3 lecz ługu „N", a to w celu uniknięcia oblepiania KCl przez KNO_3, czy NH_4NO_3, łatwiejszej regulacji dozowania, i połączenia obu faz przeróbki w jedną całość dla uniknięcia oddzielania pozostałej NaCl od ługu „K" przed jej dalszą przeróbką na $NaNO_3$.

Ług „N" jest więc ługiem zastępującym stały azotan amonowy. Musi on więc być nasycony w stosunku do NH_4NO_3, lub powstałego z NH_4NO_3 — $NaNO_3$. Z możliwych tu do wyboru trzech ługów: 1. KNO_3, — NH_4NO_3, $NaNO_3$, NH_4Cl, 2. KNO_3 — NH_4NO_3, NH_4Cl, (NaCl), 3. $NaNO_3$, KNO_3, NH_4Cl, NaCl, najodpowiedniejszym do prowadzenia tej

reakcji jest ług taki, w którym odbywa się druga faza reakcji, a to ług nasycony w stosunku do $NaNO_3$, KNO_3, NH_4Cl, NaCl i ługi pośrednie między tym ługiem a ługiem nasyconym również na NH_4NO_3 (bez NaCl).

Oczywiście w razie przeróbki tylko KCl na KNO_3 za pomocą tej tak bardzo elastycznej metody, i nie przerabiania NaCl w fazie drugiej na $NaNO_3$, lecz usuwania soli kuchennej czy to w postaci odpadków, czy to jako surowca np. do wyrobu Na_2CO_3, oprócz takiego ługu specjalnie do tej reakcji, wchodzi w rachubę zastąpienie tego ługu za pomocą NH_4NO_3 stałego. Można też oddzielić część ługu „K", sycić go NH_4NO_3 i używać do reakcji jako ługu nasyconego w stosunku do (NH_4NO_3 — KNO_3), (NH_4Cl — KCl), a raczej z uwagi na występujące tu kryształy mieszane, nasyconego na kryształ mieszany tych azotanów z zawartością 98 — 100% NH_4NO_3.

W podanym jednak schemacie przy wybranym ługu „N", można tę pierwszą konwersję uważać poprostu za konwersję $KCl + NaNO_3 = KNO_3 + NaCl$ jedynie prowadzoną w układzie 5-składnikowym, więc na płaszczyźnie koegzystencji KNO_3, NaCl, a raczej na jednej z linii tę płaszczyznę ograniczających, a to linii koegzystencji KNO_3, NaCl, NH_4Cl (linia II—III na rys. 2) przez zmieszanie ze sobą równoważnych ilości nietrwałej pary soli, a to KCl w formie sylwinitu i $NaNO_3$ w formie ługu „N".

Z punktu widzenia racjonalnej przeróbki sylwinitu na azotany K i Na oraz NH_4Cl przez konwersję z NH_4NO_3 koniecznym byłoby poznanie pięcioskładnikowego układu $K \cdot Na \cdot NH_4 \cdot Cl' NO_3' — H_2O$.

W chwili obecnej układ powyższy nie jest zupełnie wystarczająco opracowany ze ścisłego naukowego punktu widzenia, jest to praca na całe lata, z praktycznego jednak punktu widzenia, mamy już zupełnie wystarczające o nim wiadomości (z wyjątkiem kryształów mieszanych).

W artykule niniejszym nie będę przedstawiał tego układu nawet w tak pobieżnym skrócie jak to uczyniłem w osobnym referacie wygłoszonym na Zjeździe Związku Inż. Chem. gdyż zajęłoby to zbyt wiele miejsca, a układ sam jako taki po uzupełnieniu niektórych luk będzie przedmiotem osobnej publikacji.

Podaję tu jedynie tylko krótkie wiadomości o tym układzie konieczne dla zrozumienia podanego schematu przeróbki.

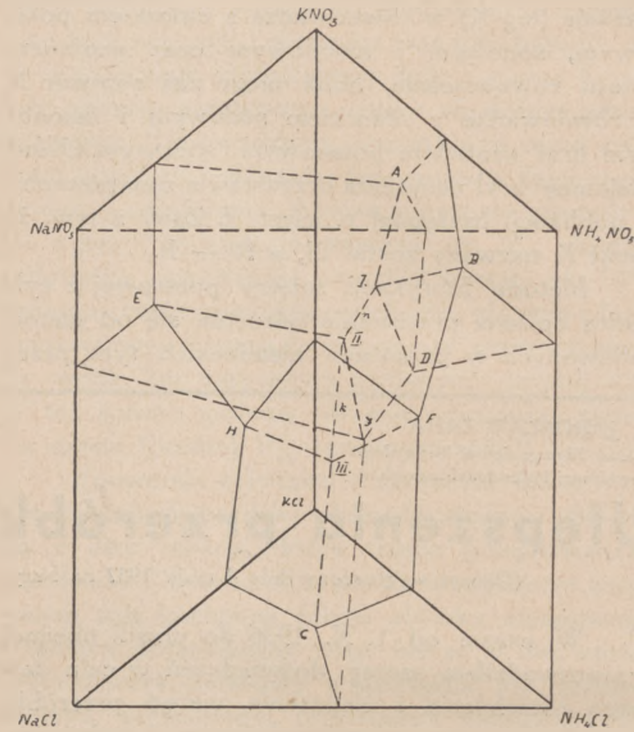
Nasz pięcioskładnikowy układ oprócz wody ma trzy kationy o dwu wspólnych anionach, połączone zależnościami odwracalnych par soli, a to:

$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$
$NH_4NO_3 + KCl = KNO_3 + NH_4Cl$ i
$NH_4NO_3 + NaCl = NaNO_3 + NH_4Cl$.

Układ ten zaliczyć więc można do układów sklasyfikowanych w terminologii niemieckiej jako doppel-ternäre Salzpaare, co odpowiadałoby polskiemu podwójnie-potrójne.

Graficzną metodę przedstawiania tego rodzaju układów podał pierwszy Jänecke w Zeitschrift für anorg. Chemie w r. 1907 (153 str. 319—326) w postaci graniastosłupa trójkątnego, którego wszystkie boki są równe. Do układu rozpatrywanego zastosował ten sposób przedstawiania pierwszy Dr Piechowicz.

Załączony rzut modelu przestrzennego (rys. 2) wyjaśnia zasadnicze stosunki panujące w tym układzie (jest to rzut wyidealizowany, nieodpowiadający ściśle stosunkom panującym w tym układzie, ale zupełnie wystarczający do ich zrozumienia).



Rys. 2.

Ponieważ żadna z soli mogących wystąpić w naszym układzie w temperaturach będących objektem naszego zainteresowania nie tworzy hydratów ani soli podwójnych — układ nasz pomijając duże komplikacje wynikłe z istnienia kryształów mieszanych NH_4NO_3 — KNO_3, KCl — NH_4Cl jest stosunkowo prosty.

Reguła faz dla naszej izotermy pięcioskładnikowego układu przyjmie postać $St = N + 1 - F$
$St = 6 - F$

znaczy to, że równocześnie koegzystować może ze sobą maksimum 6 faz, czyli para, roztwór i 4 fazy krystaliczne. Punkt diagramu przedstawiający skład takiego roztworu będzie oczywiście punktem niezmiennym.

Formalnie ze stanowiska reguły faz przewidzieć można tyle punktów niezmiennych, ile jest możliwych kombinacyj 6 soli po 4. Przy każdej odwracalnej parze soli mamy jednak tak zwaną trwałą tj. koegzystującą w danej temperaturze parę soli i nietrwałą tj. nie mającą prawa koegzystencji, dlatego np. nierealnym będzie w 20^0 C punkt niezmienny, w którym istniałby $NaNO_3$ obok KCl, NH_4NO_3 obok KCl czy NH_4NO_3 obok NaCl. Punktów niezmiennych, będących w równowadze z czterema fazami krystalicznymi, będzie z tego powodu trzy, a to: ($NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, NH_4Cl = = p. I), (KNO_3, $NaNO_3$, NaCl, NH_4Cl = p. II), (KNO_3, NaCl, NH_4Cl, KCl = p. III).

Roztworami jednozmiennymi w naszym układzie jak wynika z reguły faz są roztwory będące w równowadze z trzema solami. Na izotermie oddadzą je linie proste (w najogólniejszym przypadku krzywe).

Roztworami dwuzmiennymi są roztwory będące w równowadze z dwiema fazami krystalicznymi, których obrazem na izotermie będą płaszczyzny.

Wreszcie roztwory trójzmienne, których obrazem będą bryły, w naszym układzie są w równowadze z jedną fazą krystaliczną.

Przypatrzmy się teraz modelowi przestrzennemu naszego układu.

Jak widzimy na nim poszczególne naroża wyobrażać będą roztwory nasycone poszczególnych soli w układach dwuskładnikowych sól-woda. Krawędzie — roztwory dwu soli w układach trójskładnikowych, punkt niezmienny na każdej krawędzi — roztwór nasycony obiema solami równocześnie.

Płaszczyzny przechodzące przez te punkty, a przedstawiające roztwory dwuzmienne nasycone w stosunku do dwu soli, przecinać się będą wzdłuż prostych koegzystencji (jednozmiennych roztworów), a te ostatnie wreszcie dadzą punkty przedstawiające roztwory niezmienne.

Jeżeli do omawianego układu podejdziemy od strony praktycznej pierwszym pytaniem będzie, w których jego miejscach prowadzić się będzie konwersję według metod proponowanych przez Prof. Kuczyńskiego. Jak to już wiadomo z odczytu dra Piechowicza KCl ze sylwinitu konwertujemy z $NaNO_3$ na $KNO_3 + NaCl$, a roztwór, w którym to przeprowadzamy różnić się będzie od zwykłego roztworu konwersyjnego tej pary soli tylko dodatkową obecnością NH_4Cl jako fazy krystalicznej, będzie to konwersja prowadzona na linii koegzystencji KNO_3 — NaCl — NH_4Cl, więc wewnątrz graniastosłupa na linii II—III nazwanej na modelu literą k. Podobnie konwersję NaCl na $NaNO_3$ prowadzić się będzie na linii nasycenia $NaNO_3$, KNO_3, NH_4Cl, a więc również na linii leżącej wewnątrz modelu przestrzennego, a oznaczonej literą n (I—II).

Teoretyczna wydajność konwersji winna wynosić 100%. Główny nacisk przy prowadzeniu tej reakcji musi być położony na takie prowadzenie konwersji, by w jej wyniku otrzymać możliwie duży kryształ KNO_3, a mały NN_4Cl, czy NaCl, tak by z łatwością można je od siebie oddzielić.

KNO_3 musi mieć wymiary większe jednak nie tylko od NH_4Cl czy powstałego w reakcji NaCl, lecz i od NaCl dostarczonej do reakcji w formie sylwinitu, która oczywiście w tej pierwszej fazie przeróbki pozostaje bez zmiany.

Ponieważ używano do reakcji sylwinitu zmielonego na przelot przez sito Nr. 80, KNO_3 musiało być otrzymane w postaci kryształów większych od oczka sita 80.

Dotychczasowe sposoby przeprowadzania tej konwersji prowadzone przez p. Łotockiego polegały na ogrzewaniu reagentów do wyższej temperatury ok. 30—35° C i otrzymywania kryształów KNO_3 w żądanej wielkości przez odpowiednio prowadzone schładzanie. Regulując szybkość chłodzenia otrzymywano mniejszy lub większy kryształ saletry potasowej.

Swoje doświadczenia przeprowadziłem izotermicznie, a raczej „z punktu widzenia kosztów dostarczanej energii cieplnej czy chłodzenia adiabatycznie". Bowiem sama reakcja tworzenia i krystalizacji KNO_3 posiada nieznaczny efekt cieplny dodatni, który nieco podwyższa temperaturę ługu, dochodząc po pewnym czasie do równowagi cieplnej na skutek pobierania ciepła przez otoczenie. Ma to znaczenie nie tylko ze względów jeszcze większego obniżenia kosztów przeróbki, ale także i ze względu na uniknięcie następstw ewentualnej przewrotki układu, tj. przesunięcia się równowagi w kierunku NH_4NO_3 i KCl (NaCl) jako trwałej pary soli, co ma miejsce już w stosunkowo niskich temperaturach jak stwierdzają patenty niemieckie i poczynione obserwacje. Sposób proponowany przez B. A. S. F. w patencie niemieckim 406 202 uniknięcia kosztów niskotemperaturowego chłodzenia (przy heterotermicznej krystalizacji) i niedopuszczenia do przewrotki przez tak wielkie przesycenie na NH_4NO_3, „dass eine Abscheidung von KCl und damit Rücksumsetzung in die beiden Ausgangssalze nicht eintreten kan", wydaje się mi co najmniej mało ponętnym.

Wypada w tym miejscu nadmienić, że Jänecke w artykule zamieszczonym w „Zeitschrift für angewandte Chemie" 41, 916, 1928. stwierdza, że układ KNO_3 — NH_4Cl nie posiada przewrotki wcale (w układzie czteroskładnikowym).

Przy racjonalnej przeróbce sylwinitu na azotany prowadzonej heterotermicznie tj. z podgrzewaniem i chłodzeniem roztworów, z których krystalizujemy produkty, nie wystarcza poznanie izotermy naszego układu, lecz należałoby poznać jego politermę. Do tego jednak brakuje nam dziś jeszcze bardzo wiele, a przede wszystkim politermy układu prostszego: $NH_4NO_3 + NaCl — H_2O$, chociaż i znajomość nasza układu $NH_4NO_3 + KCl$ pozostawia wiele do życzenia.

Jeżeli zostaną poznane te układy prostsze i dokładnie stwierdzone ewentualne przewrotki odwracalnych par soli tu występujące, można będzie przystąpić do przedstawienia politermy tego układu, którą stanowić będzie 6 brył czterowymiarowych, przedstawiających roztwory czterozmienne (nasycone w stosunku do jednej soli), ograniczone bryłami trójwymiarowymi, przedstawiającymi roztwory trójzmienne nasycone w stosunku do dwu soli, z kolei ograniczone płaszczyznami roztworów będących w równowadze z trzema solami, a dające w przecięciu proste układów jednozmiennych odpowiadających nasyceniu ługów w stosunku do 4 soli, (które to proste na omawianej powyżej izotermie były punktami niezmiennymi). Wreszcie proste te w przecięciu dadzą punkty niezmienne: $S = N + 2 - F$, $O = 5 + 2 - 7$ koegzystencji: para + roztwór + 5 faz krystalicznych, które przedstawiać będą punkty ewentualnych przewrotek, powyżej i poniżej których inne pary soli będą trwałymi.

Parametrem mającym decydujący wpływ na wielkość powstających w reakcji konwersji kryształów KNO_3 i NH_4Cl przy prowadzeniu jej izotermicznie, jest oprócz naturalnej tendencji tych ciał do krystalizowania w mniejszych czy większych kryształach, s z y b k o ś ć d o z o w a n i a o b u r e a g e n t ó w tj. KCl w formie sylwinitu czy NH_4NO_3 ($NaNO_3$) w formie ługu „N".

Można tu pomyśleć kilka wypadków 1. dozowanie sylwinitu do ługu pośredniego między „K" a „N", a więc uprzednie wlanie ługu „N" do „K", możliwość ta odpada z uwagi na oblepianie się KCl 2. uprzednie zawieszenie całego sylwinitu w ługu „K" i regulowane dozowanie ługu „N", oraz 3, jednoczesne dozowanie obu reagentów. Ten trzeci sposób okazał się najlepszy, chociaż

często dla uproszczenia stosowano sposób drugi, przy którym zachodzi jednak konieczność utrzymania ługu „K“ w bardzo ścisłym nasyceniu na KNO_3, NH_4Cl (KCl, NaCl), przy starannym unikaniu przesunięcia w stronę wyższych zawartości KNO_3; z uwagi na dziką krystalizację KNO_3, jaka wtedy następuje już po wsypaniu sylwinitu. Niepośledni wpływ na wielkość kryształu ma też wielkość ziarna dozowanego sylwinitu, szybkość i jakość mieszania, na których omówienie brak tu jednak miejsca.

Przedstawiam tu jedynie z długiej serii pomiarów ostatnią serię prób i kilka innych, dla porównania wyników otrzymanych już po zastosowaniu doświadczeń nabytych po dłuższym eksperymentowaniu. Wyniki są zebrane w tabeli.

Jak widać z tabeli stosowano sztuczne zarodnikowanie — najwygodniejsze dla opanowania krystalizacji. Istnieją tu trzy możliwe drogi do wyboru: 1. szczepienie sztuczne kryształami drobniejszych frakcyj sitowych odsiewanymi z otrzymanych produktów na sucho 2. na mokro (szczepienie mleczkiem krystalicznym) 3. takie prowadzenie początku reakcji, by uzyskać w pierwszym momencie konwersji odpowiednią ilość zarodników, na których następnie doprowadziłoby się krystalizację już bez wytwarzania nowych zarodników.

Prawie wszystkie próby opierały się na sposobie pierwszym. W wyniku badań okazało się koniecznym używanie jako zarodników całkiem dużych kryształów, próby (XI i XII); krystalizowania na obliczonych z góry ilościach zarodników KNO_3 dostarczonych w formie kryształów sit 100—150 i 150—200 nie dały zbyt dobrych wyników (wydajności do 62%), z powodu częściowego rozpuszczania się dodanych zarodników i krystalizowania nowych na dziko. KNO_3 i $NaNO_3$ są wogóle dość trudne do opanowania w krystalizacji, gdyż są to sole o bardzo małych czasach indukcyjnych nie dające się przesycać w zbyt dużych granicach. Dlatego okazało się koniecznym dostarczanie całkiem pokaźnych ilości KNO_3 w postaci kryształów przeważnie frakcji sitowej 80, które już nie ulegają tak łatwo rozpuszczeniu przy lokalnych niedosyceniach ługu lub tp. Nie jest jednak dla ruchowca rzeczą przyjemną $^1/_2$ produktu przy pierwszym razie, potem zaś $^1/_3$ cofać z powrotem do reakcji, dlatego stosunek masy zarodników do masy produktu, który będę nazywał „liczbą zarodników“ winien być jak najniższy. Niestety w pracach dotychczasowych najlepsze wydajności uzyskiwano przy Lz = 0,5.

Sposób ten ma poza tym, tę słabą stronę, że produkt wprawdzie w ten sposób przez dodatkowe sianie (koszt) jest segregowany i oddawany ewentualnemu odbiorcy w postaci jeszcze bardziej jednolitej, lecz taki przesiany produkt, którego część w formie zarodników ma wrócić do reakcji, składa się z kryształów często mechanicznie uszkodzonych, których ostre kanty mogą się stać ośrodkiem samodzielnej dzikiej krystalizacji.

Sposób drugi — tj. szczepienie odsianymi na mokro kryształami KNO_3 drobniejszego sortymentu, czy też mleczkiem krystalicznym, przy którym świeżo wykrystalizowany kryształ jest jako zarodnik idealny w przypadku naszej reakcji — sprawiałby dość dużo kłopotów, zastosowanie zaś jego w próbie XXI dało dość dobre wyniki (82% wydajności).

Dalsze próby są w toku. Najlepszy z punktu widzenia ruchowca jest sposób trzeci, tj. nieużywanie sztucznego zarodnikowania, nie został on jednak dla tej reakcji jak dotąd należycie opanowany. Maksimum wydajności uzyskanej dla KNO_3 (pr. XXXIV) wynosi 71%, a przy dokładnym obliczaniu zarodników podnosi się do 80%. Jak widać z powyższego przy sztucznym zarodnikowaniu dużymi kryształami uzyskano pełne opanowanie kryształu KNO_3 w granicach sit 40—80, przy wydajności 95—98%.

W związku z tą cyfrą pragnę zaznaczyć, że wydajność ta liczona na ilość ługu „K“ przerobionego i otrzymanego w postaci KNO_3 nietyle sama przez się jest wartościowa, bo jak zaznacza w swym referacie dr Piechowicz wydajność tak prowadzonych konwersji w kierunku trwałych par soli wynosi zawsze 100% (vide artykuł prof. Kuczyńskiego „Rozwój historyczny reakcji konwersji“, Przemysł Chemiczny, styczeń 1937, będący poza tym zestawieniem całokształtu zagadnienia konwersji w chwili obecnej).

Natomiast ta cyfra osiągniętej wydajności jest zarazem miernikiem dobrego oddzielania KNO_3 i NH_4Cl i przesądza uniknięcie strat KNO_3 w postaci pyłu krystalicznego, który przeszedłby przez sito wraz z NaCl czy NH_4Cl.

Niedopuszczenie do przelotu KNO_3 do odsiewanego NaCl, iłu i NH_4Cl jest najlepszą miarą dobroci przeprowadzanej konwersji a ponieważ jak dotąd udało się w zupełności, przynajmniej przy otrzymywaniu KNO_3 uniknąć tego, strat z tego powodu nie będzie.

Nie mówi to zupełnie o stratach potasu w postaci ługów przyczepnych.

Nie ma tu miejsca na dyskusję bardzo interesującej analizy sitowej otrzymanego produktu. Wspomnę jeszcze jedynie o ługu przyczepnym. Doświadczeń ścisłych nie przeprowadzono, podaję jedynie liczby przybliżone. I tak KNO_3 sita 40—80 zatrzymuje przy swobodnym spływie w warstwie 4—5 cm na wagę średnio 30% ługu „K“.

TABELA WYNIKÓW

Nr	Temp. reakcji w °C	Ilość reagentów	Szczepienie Lz	Dozowanie	Czas reakcji w godzin.	Sianie	Produkty	% Cl	Wydajność w %	Przyczepn. ługów %	H_2O %	Uwagi
XXXII	20—22 20—	400 cm^3 „N" 500 gr sylwinitu 80	100 gr. sylw. + 80 cm^3 N 0	I-sza porcja sylw. dla wytw. zarodnik „N"/1h	3	Sito Nr 80 15′	210 gr KNO_3	10,1	45,0	34,5	5,0	bez zarodników
XXXIV	—20 23—20	„	200 gr sylw. + 15 cm^3 N 0	„	2	„	159 gr KNO_3	6,1	71	43,5	6,0	„
XX	„	„	5 × 10^6 zarodników 0	Sylw. odr. „N"/1 h	2	„	185 gr KNO_3	3,2	80,0	37,0	4,0	mleczko
X	20	1627 gr S 1300 cm^3 „N"	100 gr sylw. + 80 cm^3 N 0	I-sza porcja sylw. dla wytw. zarodnik. „N"/15 min.	20	„	300 gr KNO_3 such.	4,5	39,25	34,5	5,0	
XI		1020 gr S 815 cm^3 „N"	17,5 gr KNO_3 = 5 × 10^6 0,05	szczepien. „N"/30 min.		„	491 gr KNO_3	8,1	55,0			zarodnikowanie sztuczne
XII		500 gr S + 400 cm^3 „N"	30 gr KNO_3 0,15	szczepien. sylw. naraz „N"/1 h		„	165 gr KNO_3	4,2	62,0			„
XXI	20—23 —20	„	5 . 10^6 zarodników —	„		Nr 80 30′	191 gr KNO_3	3,0	82,04	30,5	3,0	mleczko
XXII	„	„	230 gr KNO_3 — 80 1,1	„ „N"/30 min.	5	Nr 60 30′	425 gr KNO_3		75,5	43,5		zarodn. sztuczne
		500 cm^3 K z zawiesiną 415 gr NH_4NO_3	200 gr $NaNO_3$ — 80 0,7	„K" naraz NH_4NO_3 1 h		2x10′ Nr 80	272 gr $NaNO_3$	1,9	21,0	38.5		„
XIX	20—22 —20	500 gr S + 400 cm^3 „N"	162 gr KNO_3 — 80 0,8	Sylw. odrazu „N"/1 h	1	Nr 80 20′	400 gr KNO_3	4,7	97.8	30	3,3	„
	20—18 —20	500 cm^3 K + 415 g NH_4NO_3	138 gr $NaNO_3$ — 80 0,5	„K" odrazu NH_4NO_3 30 min.	1	„	196 gr $NaNO_3$	5,0	16,0			„
XL	„	„	105 gr $NaNO_3$ — 80 0,5	„	1	Nr 80 2x20′	323 gr KNO_3	3,7	96,0	31	2,2	„
	„	„	105 gr $NaNO_3$ — 80 0,58	NH_4NO_3 1 h	1	Nr 60 2x20′	347 gr $NaNO_3$	2,23	72,4	29	2,5	„
XLI	20—23 —19	800 cm^3 S 1000 gr S	210 gr KNO_3 — 80 0,5	„	1	Nr 80 2x20′	635 gr KNO_3	3,0	93,0			„
	20—18 —20	1000 cm^3 K z zaw. + 830 gr NH_4NO_3	280 gr $NaNO_3$ — 80 0,5	„	1	„	781 gr $NaNO_3$	0,8	87,0			„
XLII	20—22 —20	400 cm^3 N + 500 gr NH_4NO_3	105 gr KNO_3 0,5	„	1	„	307 gr KNO_3	2,0	95,5	35,1	2,5	„
	20—17 —20	500 cm^3 K + 415 gr NH_4NO_3	130 gr $NaNO_3$ — 80 0,45	„	1	„	375 gr $NaNO_3$	1,2	92,0	41	3,0	„
XLIII	20—22,5 —19,5	500 gr S + 400 cm^3 „N"	100 gr KNO_3 — 80 0,49	Sylw i „N" doz. przez 1 h	1	„	311 gr KNO_3	3,8	98,0		2,0	„
	19,5	500 cm^3 K z zawiesiną + 415 gr NH_3NO_3	140 gr $NaNO_3$ — 80 0 51	Zawiesina i NH_4NO_3 doz./1 h	1	„	387 gr $NaNO_3$	0,81	92,2		4,0	„

Laboratoryjnie uwalniano saletrę od ługu przez odciąganie na Büchnerze. Pozostały kryształ wykazywał średnio 3% wilgoci. Procent chloru w tak otrzymanej saletrze potasowej wynosił bez nakrywania ciepłymi ługami 5-składnikowymi czy ługiem macierzystym KNO_3 przy próbach najlepszych do 3%, daje się on wymyć przez 15 minutowe centryfugowanie w zimnym nasyconym roztworze KNO_3 na 1% chloru.

Fazę drugą przeróbki stanowi przeróbka pozostałej ze sylwinitu NaCl na saletrę sodową. Tutaj również wielkość kryształów regulowano przez szybkość dozowania NaCl z iłem jako zawiesiny w ługu „K“ do ługu „N“, przy równoczesnym dozowaniu NH_4NO_3, Te same uwagi co fazy pierwszej tyczą także przebiegu fazy drugiej. I tu zdołano opanować wielkość $NaNO_3$ w granicach sit 40—80 przy wydajności 90—92%.

Procent chloru (zależny zresztą bardzo znacznie od postaci zarodników) wynosi bez następczego nakrywania 1,5%, a nawet mniej.

Wreszcie ważną jest data wydajności objętościowej. Nie można jej powiększać powyżej pewnej granicy, bowiem zbyt wielkie nagromadzenie ciał stałych w ługu reakcyjnym utrudnia kierowaną krystalizację. Jeżeliby dane laboratoryjne przenieść na wielkość aparatury technicznej z założeniem nawet, że warunki się nie polepszą (a rozważania nad krystalizacją wskazują na to, że niezawodnie przy skali technicznej wydajność procesu polepszy się, dzięki możliwości krystalizacji azotanów na jeszcze większy kryształ), wydajność objętościowa, przy której uzyskać można wyżej wymienione wydatki KNO_3 i $NaNO_3$ wynosi 60—120 kg. KNO_3 z jednego m^3 na godzinę (zależnie od wielkości ziarna, na którą chcemy prowadzić krystalizację), co odpowiada przeróbce 150—300 kg. sylwinitu w jednym m^3 na godzinę.

Pracami dotychczasowymi nie objęto jeszcze oddzielania salmiaku od iłu. Otrzymywany w tej reakcji NH_4Cl może być albo użyty jako mniej wartościowy nawóz (wapnamon lub tp.), lub też np. z CaO regenerowany na NH_3 i mający już pewne znaczenie $CaCl_2$.

Prace swoje przeprowadzałem w skali laboratoryjnej w pojemności ok. 3 l. co uniemożliwiło pełne zamknięcie cyklu z dokładnym oznaczeniem strat w ługach przyczepnych, odpadkowym ile itp. Będzie to przedmiotem prac w najbliższym czasie.

Na zakończenie wspomnę o „starzeniu się“ ługów reakcyjnych. Okazało się w trakcie prób, że ługi po 15—20 reakcjach zaczynają dawać efekty zupełnie nieprzewidziane. Bliższe zbadanie tej rzeczy wskazało, że mamy do czynienia z wpływem Mg i SO_4 zawartych w iłach, a częściowo rozpuszczających się w trakcie stykania się iłu z ługami; zaczynają tu mianowicie występować takie sole jak kainit, karnalit itp. Potrzebna jest więc regeneracja ługu.

W trakcie są prace korozyjne nad doborem odpowiedniego materiału na zbiorniki reakcyjne, mieszadła itp, oraz prace nad zastąpieniem kosztownego w każdym razie odsiewania na mokro przez szlamowanie i prace nad dalszym powiększeniem wielkości ziarna saletr i NH_4Cl przez dodatek odpowiednich koloidów.

Korozja w nawiedzionych ługach badana przez pp. Żaka, Łotockiego, Kwaśnikównę jest bardzo silna; najbardziej odpornymi okazały się stale KNR, KNRE szczególnie w obecności $K_2Cr_2O_7$ jako pasywatora, mniej odpornym okazał się mosiądz w obecności SO_3 czy HSO_3. Również dodawanie do roztworów preparatów organicznych używanych jako bajce oszczędnościowe jak np. frakcyj chinolinowych powoduje b. silne zmniejszanie się korozji, jednak wyniki są dość nierówne.

Nawiedzione dane wskazują na dalszy postęp w przeróbce polskich sylwinitów na azotany, który to proces zastosowany na skalę techniczną może mieć duże znaczenie zarówno z uwagi na możliwość otrzymania tanich azotanów K i Na jako najlepszych nawozów azotowych, także w mieszankach, wykorzystania polskiego surowca, jak i ze względów na duże możliwości eksportowe tych artykułów, a nawet ze względów natury wojskowej, z którego to punktu widzenia ma znaczenie fabrykacja KNO_3 również jako rezerwa produkcji saletry amonowej.

ZOFIA STARYOWNA.
Zakład Nieorganicznej Technologii Chemicznej Politechniki Lwowskiej.

Sól fluoryzująca

W stebnickich złożach solnych znajdują się kryształy, które naświetlone promieniami ultrafioletowymi silnie fluoryzują. Zjawisko to zauważone po raz pierwszy przez Prof. T. Kuczyńskiego, nie było dotychczas przez nikogo badane. W celu wyjaśnienia go przeprowadziłam badania w laboratorium Technologii Nieorganicznej Politechkiui Lwowskiej pod kierunkiem Prof. Tadeusza Kuczyńskiego, których wyniki są tematem niniejszego artykułu.

Materiał surowy do doświadczeń zebrałam w kopalni w Stebniku. Ponieważ okazało się, że intensywność i barwa fluorescencji zależą od rodzaju soli, przeto przy wyszukiwaniu materiału fluoryzującego w kopalni segregowałam go odrazu na miejscu według rodzaju soli. Sól kuchenna, langbeinit i leweit fluoryzowały barwą mleczno-niebieską, kainit silnie niebieską, pikromeryt zaś żółtą. W pikromerycie kryształy fluoryzujące osiągały wielkość dochodzącą do kilku centymetrów, w langbeinicie i leweicie, obok większych kryształów, istnieją również drobne, rozrzucone luźno po powierzchni minerału punkty. Badania przeprowadziłam na fluoryzującej soli kuchennej.

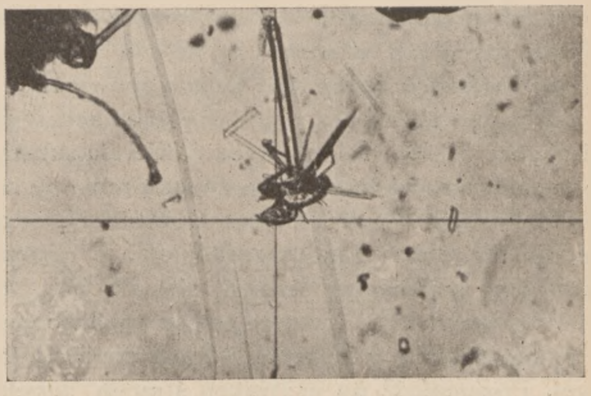
Istniały przypuszczenia, że fluorescencja ta może być związana ze zjawiskiem radioaktywności, budową drobiny, lub spowodowana obecnością ciał obcych.

W celu stwierdzenia, czy przyczyną fluorescencji nie jest radioaktywność zbadałam sól fluoryzującą w elektroskopie kwadrantowym. Okazało się, że sól pierwotna posiadała radioaktywność rzędu potasu. Po rozpuszczeniu ił, który zachował zdolność fluoryzowania nie wykazał cech promieniotwórczych. Z tego wniosek, że fluorescencja nie pozostaje w żadnym związku z radioaktywnością, odpada więc pierwsze z wyżej wypowiedzianych przypuszczeń.

Celem dalszej pracy było stwierdzenie, czy sól fluoryzująca nie zawiera ciał obcych. Badania mikroskopowe kryształów fluoryzujących soli pierwotnej w świetle spolaryzowanym wykazało obecność ciał anizotropowych w postaci cienkich nitek równolegle do siebie biegnących lub też zgrupowanych w większe skupienia. Obecność tych uszeregowanych wprysków ciał anizotropowych, które należy uważać za źródło fluorescencji da się wytłumaczyć kierunkową adsorbcją, zachodzącą w trakcie wzrostu kryształu.

Dalsze badania szły w kierunku wyodrębnienia tej ewentualnej substancji, przez krystalizację i ekstrakcję specjalnymi rozpuszczalnikami. Badany materiał rozpuszczałam najpierw we wodzie. Roztwór silnie fluoryzował, przy czym charakterystycznym jest to, że substancja fluoryzująca gromadzi się w cienkich powłokach na powierzchni roztworu i osiada na ścianach naczyń szklanych, gdzie przyczepność jej jest tak duża, że wodą nie daje się usunąć. Po przesączeniu intensywność świecenia roztworu wodnego maleje w znacznym stopniu, przeważna część substancji fluoryzującej pozostaje razem z iłem na sączku. Pozostałość ta badana w świetle spolaryzowanym wykazuje dwójłomność. Roztwór przesączony wykazujący jeszcze słabą fluorescencję zbadałam w ultramikroskopie w stożku Tyndalla. Wykazał on obecność koloidalnej zawiesiny. Spostrzeżenia te wskazują, że kryształy fluoryzujące zawierają jakąś substancję, nierozpuszczalną w wodzie, odznaczającą się dużą skłonnością do tworzenia zawiesin koloidalnych. Własność ta powoduje ich zdolność adsorbowania się na porowatych powierzchniach, jak sączek, ił, porcelana niepolewana itd. Podobnie również zachowują się roztwory soli fluoryzującej w rozcieńczonych kwasach z tą tylko różnicą, że po przesączeniu nieco silniej fluoryzują.

Krystalizacja soli badanej z roztworów wodnych doprowadziła do otrzymania kryształów silnie fluoryzujących. Substancja powodująca fluorescencję skoncentrowała się w pewnych koloniach, (rys. 1)



Rys. 1.

powodując wytworzenie się kryształów anizotropowych, należących do układu jednoskośnego, mających wygląd wydłużonych igieł. Widoczny był wpływ tego ciała na tworzenie się tej formy kryształów, o jednej osi specjalnie wydłużonej, rys. 2. Stosunek osi tych kryształów wynosił ok. 1:20.



Rys. 2.

Zjawisko fluorescencji pod względem intensywności i barwy jest zależne od temperatury. Już przy słabym ogrzewaniu soli pierwotnej fluo-

rescencja zmieniała barwę na żółto-białą, przy czym powoli przygasała intensywność świecenia. Przy silniejszym i dłuższym ogrzewaniu świecenie znikało zupełnie i mimo ostygnięcia i pozostawienia przez czas dłuższy nie wróciło. Sól tylko pokryła się ciemnym nalotem, jak gdyby węglem. Próba ta powtórzona z kryształami anizotropowymi, otrzymanymi przez krystalizację, dała wyniki te same. Kryształy ogrzewane na szkiełku podstawkowym na azbeście i następnie obserwowane w mikroskopie i ultrafiolecie straciły dwójłomność i fluorescencję. Jest to dowodem, że fluorescencja związana jest z anizotropią, lub też obydwa zjawiska posiadają wspólną przyczynę. Może nią być obecność węglowodorów parafinowych, lub organicznych ciał azotowych w rodzaju chityny, które jak wiadomo w świetle spolaryzowanym wykazują cechy ciał anizotropowych.

Po upewnieniu się w doświadczeniach wyżej opisanych, że sole fluoryzujące zawierają substancję organiczną, nasunęło się przypuszczenie, że możeby dało się ją wyodrębnić przez ekstrakcję odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem. Z rozpuszczalników najlepszym okazał się alkohol 96% i eter bezwodny. Sól fluoryzującą po rozdrobnieniu na pył poddałam kilkakrotnej ekstrakcji alkoholowej. Pozostałość po ekstrakcji straciła zupełnie zdolność fluoryzowania, natomiast otrzymany roztwór fluoryzował bardzo intesywnie. Widocznie substancja powodująca fluorescencję całkowicie przeszła do roztworu. Celem wyodrębnienia jej roztwór alkoholowy odparowałam. Po odparowaniu na ścianach parowniczki pozostała powłoka tłusta, fluoryzująca, zanieczyszczona jeszcze resztkami soli rozpuszczalnych w alkoholu. Od soli tych uwalniałam fluoryzującą powłokę działaniem bezwodnego eteru. Czysta sucha substancja fluoryzuje żółto, a roztwory alkoholowe i eterowe silnie niebiesko. Pod działaniem wody substancja fluoryzująca nie rozpuszcza się, rozmazuje się na ścianach parowniczki jak tłuszcz. Przy słabym prażeniu spala sie zupełnie, oglądana pod mikroskopem ma wygląd ciał anizotropowych, badana w elektroskopie na radioaktywność nie wykazuje zupełnie cech promieniotwórczych. Na drodze ekstrakcji alkoholowo-eterowej otrzymałam z ok. 30 gramów soli pierwotnej kilka miligramów substancji fluoryzującej. Ilość ta była za mała do oznaczenia składu tej substancji, wykonałam tylko próbę na azot, która wypadła negatywnie.

Wygląd zewnętrzny otrzymanej substancji fluoryzującej, oraz jej własności, zauważone dotychczas przezemnie pozwalają przypuszczać, aczkolwiek z dużą dowolnością, że należy ona do węglowodorów. Wydaje się to tym bardziej prawdopodobnym, że blisko złóż stebnickich soli potasowych znajdują się złoża bitumiczne rozciągające się na znacznej przestrzeni. Okoliczność ta czyni prawdopodobnym przypuszczenie, że sole fluoryzujące zawierają drobniutkie ilości olejów mineralnych, zaadsorbowanych podczas wzrostu kryształów. Wiadomo, że oleje mineralne w świetle promieni ultrafioletowych fluoryzują. Intensywność tej fluorescencji można wzmocnić przez absorbcję na odpowiednim materiale, do których należą też sole mineralne. Tym da się wytłumaczyć fakt stosunkowo silnej fluorescencji w zbadanych przezemnie kryształach soli kamiennej, mimo minimalnej (rzędu tysięcznych procentu) zawartości substancji powodujących fluorescencję. Również wiadomo, że kolor i intensywność fluorescencji zależną jest od adsorbenta. Z tego wynika różnobarwność fluorescencji u różnych soli potasowych i różne jej nasilenia.

Literatura:

P. W. Danckwortt: „Luminiscenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht".

H. Stübel: „Die Fluorescenz im ultravioletten Licht".

Fr. Croner: „Fluorescenz von Oelen im ultravioletten Licht".

E. Boyle u. R. Fabre: „Untersuchungen über die Fluorescenz einiger organischer Verbindungen".

P. Pringsheim: „Fluorescenz u. Phosphorescenz".

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Przeróbka kainitu. Jak wspomniano w referacie traktującym o rozwoju przeróbki chemicznej polskich soli potasowych, — kainit oddawna interesował badaczy, a specjalnie polski kainit był przedmiotem całego szeregu mniej lub więcej udatnych prób przerabiania chemicznego. Ilość postępowań patentowych jest bardzo znaczna, to też nowopodjęte badania ograniczyły się w pewnych wypadkach wyłącznie do sprawdzenia wyników, inne potraktowano szerzej i wprowadzono modyfikacje. Kainit jako minerał o charakterze chlorkowo-siarczanowym (KCl . $MgSO_4$. $3H_2O$) stwarza tym samym duże możliwości przy konwersjach i rozkładach na sole siarczanowe, jako bardziej wartościowe od chlorowych. Można otrzymać z niego siarczany potasowo-magnezowe, zależnie od temperatury rozkładu: szenit K_2SO_4 . $MgSO_4$. $6H_2O$ wzgl. langbeinit K_2SO_4 . $2MgSO_4$, wolne od $NaCl$; pracuje się też w układzie czteroskładnikowym.

Ponieważ kainit występuje z reguły w towarzystwie soli kuchennej więc, pracując w pełnym 5-cioskładnikowym układzie soli morskich, można otrzymać również sól sodowo-potasową: glazeryt $3K_2SO_4$. Na_2SO_4.

Rozkład na kalimagnezję (szenit wzgl. leonit) odbywa się w myśl równania w temp. 70° C:

$94(KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O) + 13Na_2Cl_2 + 870\ H_2O =$
$= [13Na_2Cl_2 + 9K_2Cl_2 + 38MgCl_2 + 18MgSO_4 +$
$+ 1000H_2O] + 38K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O.$

Rozkład na langbeinit w temp. 110° C. zaś:
$149(KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O) + 15{,}35Na_2Cl_2 + 553H_2O =$
$= [26{,}35K_2Cl_2 + 15{,}35Na_2Cl_2 + 48{,}5MgCl_2 + 4{,}5MgSO_4 +$
$+ 1000H_2O] + 48K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$

Są to oczywiście specjalne przypadki rozkładu, jeśli chodzi o temperaturę i ilość ługu, wzgl. ilość i rodzaj fazy stałej powstałej podczas rozkładu.

W najogólniejszym przypadku kainit rozkłada się powyżej temp. 83° C. i to zarówno w roztworach wodnych jak i podczas ogrzewania „na sucho", na sylwin, kizeryt, langbeinit i ług o pewnej zawartości $MgCl_2$, Zależnie od ilości wody, składu ługu rozkładającego i temperatury rozkładu, możliwe są dowolne kombinacje stałych produktów rozkladu i ługu.

Inż. Kwiatkowski rozkładał kainit w 110° C. ługiem „m" układu 5-składn. nasyconym w temp. 25° C. wzgl. KCl, K_2SO_4 i szenitu według równania:
$200(KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O) + 16Na_2Cl_2 + 0{,}9\ [24K_2Cl_2 +$
$+ 9Na_2Cl_2 + 20MgCl_2 + 10{,}5MgSO_4 + 1000H_2O] =$
$= 67{,}8K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + 21K_2Cl_2 + 1{,}5[22K_2Cl_2 +$
$+ 16Na_2Cl_2 + 57MgCl_2 + 4{,}5MgSO_4 + 1000H_2O]$

Jako faza stała występuje tu langbeinit obok KCl. Ług porozkładowy jest tu bogatszy w chlorek magnezu niż odpowiednie ługi w poprzednich równaniach. W granicznym przypadku tj. przy ogrzewaniu samego minerału kainitowego tworzy się ług z wody krystalizacyjnej kainitu zawierający 75 moli $MgCl_2$/1000 moli H_2O. Temperatura rozkładu i ług wyjściowy decydują o składzie ługu porozkładowego.

Nie można przy wszystkich tych operacjach zapominać o składniku, towarzyszącym stale kainitowi kopalnianemu tj. soli kuchennej. Występuje ona jako faza stała przy wszelkich konwersjach czy rozkładach kainitu, zanieczyszczając produkty reakcji. Przy postępowaniu na kalimagnezję, polecają stosować frakcjonowaną krystalizację, wzgl. wymywanie soli kuchennej — co z jednej strony nie usuwa jej w całości, z drugiej obniża znacznie wydajność K_2O całego procesu.

Precht pozbywa się NaCl równocześnie przy rozkładzie kainitu na langbeinit, stosując bęben sitowy, przez który szlam langbeinitowy swobodnie przepływa, a sól kuchenna pozostaje nierozpuszczona na sicie. Sposób ten jest podstawową operacją przy wszelkich rozkładach kainitu w wyższych temperaturach.

Inż. Sikora pozbywa się soli kuchennej na samym wstępie przez przemywanie surowca kainitowego wodą w temp. 0° C., przy czym otrzymuje się produkt z poprawną wydajnością na K_2O i Mg.

Langbeinit, oddzielony zwykłym sposobem od ługu poreakcyjnego, jest materiałem wyjściowym, zależnie od soli towarzyszących mu tj. KCl czy $MgSO_4$, do wszelkich hydratacji czy konwersji. Można go hydratyzować do kalimagnezji lub przerobić wprost na siarczan potasu przez konwersję z KCl w/g metody dra Längauera czy inż. Kwiatkowskiego.

Szybkość rozpuszczania langbeinitu, a tym samym konwersji jest tu znacznie wyższa, niż przy langbeinicie naturalnym, z powodu drobno-krystalicznej struktury sztucznego langbeinitu.

Ługów z przemywania dodatkowego langbeinitu, jak również ługów pohydratacyjnych czy pokonwersyjnych można użyć w całości lub częściowo do ponownego rozkładu kainitu. W ten sposób powstaje pewien zamknięty cykl przeróbczy, mający jako odpad sól kuchenną i częściowo ługi, a jako produkty kalimagnezję wzgl. K_2SO_4 oraz wartościowe ługi bogate w $MgCl_2$, które same stanowią podstawę do otrzymania całego szeregu dalszych produktów jak $MgCl_2$ MgO i HCl.

Oddzielnym problemem jest oczywiście rentowność wszystkich tych procesów zależna z jednej strony od procentowości i kosztów wydobycia surowca, z drugiej strony od kształtowania się ogólnej koniunktury na rynku potasowym, decydującej o wartości sprzedażnej poszczególnych produktów przemysłu potasowego. *Mzk.*

* * *

Fabryka siarki w Rönnskär (Szwecja). Kraje skandynawskie, którym brak pokładów rodzimej siarki, zwróciły się do przeróbki na siarkę pirytów posiadanych w dużych ilościach. Produkcję podjęto z takim rozmachem, że import Szwecji, który wynosił w r. 1935 — 70 tysięcy ton, w r. 1936 miał być w 70—80% pokryty przez produkcję Szwecji i Norwegii.

Oba wymienione kraje jako materiału wyjściowego używają pirytów jednak przerabiają go odmiennymi drogami.

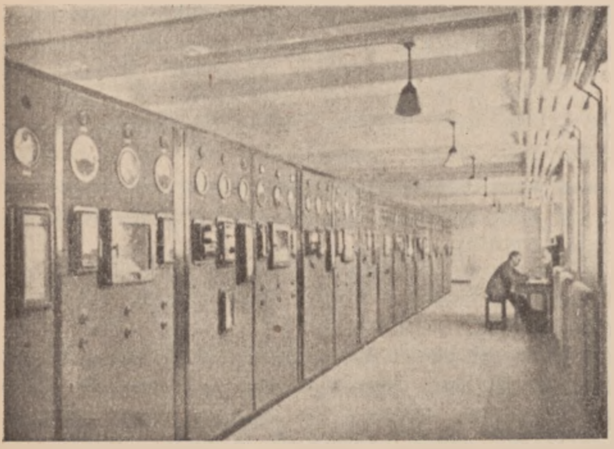
W Norwegii zastosowano piece szybowe, w których mieszanina koksu i pirytu daje szlakę, oraz metaliczną siarkę.

W Szwecji produkcją zajęła się firma „Bolidens Gruvaktiebolag", współpracując z „Imperial Chemical Industries Limited" w Anglii. Obie firmy dla eksploatacji swoich patentów założyły „Sulphur Patents Ltd." Boliden zbudowała fabrykę w Rönnskär z roczną produkcją 20—25 tysięcy ton siarki. Urządzenia (specjalne, kontrolne) zostały bliżej opisane przez Per Agrena w szeregu artykułów, z których wzięte są niniejsze dane i fotografie, zamieszczonych w I. V. A. 1935 str. 83, Svensk Kemisk Tidskrift 1935 str. 121 i Svensk Papperstidning 1936 Nr. 24.

Produkcja opiera się na następujących zasadach: Piryt spala się w piecach prażalnych, otrzymane gazy o możliwie wysokiej zawartości SO_2, zaś małej tlenu, wprowadza się do generatora (podobnego do normalnego generatora gazowego) gdzie żarzący się koks redukuje SO_2 do siarki. Gazy przechodzą do komory wypełnionej kontaktem boksytowym, gdzie redukcja dobiega do końca, po czym w wymienniku ciepła oddają część ciepła gazom idącym do redukcji i wchodzą do chłodni rurowej, gdzie temperaturę obniża się do 140°. Płynną siarkę wydziela się w filtrach elektrycznych, po czym klaruje się ją i magazynuje. Otrzymany produkt ma 99,98—99,99% S. Fabrykę urządzono zupełnie nowocześnie. Urządzenia kontrolne podające skład gazów, ich ilość, temperatury itd. zebrano na jednej tablicy instrumentowej uwidocznionej na rys. 1, którą Per Agren opisuje w następujący sposób: (rys. 1.) Składa się ona z 16 pól i ma ok. 20 metrów długości i 2.2 metra wysokości. Z miejsca tego jeden pracownik kieruje ruchem całej fabryki. Pracownik ten bez opuszczania swego miejsca, może przez urządzenia do manewrowania, zmieniać ilość gazów i koncentracje, oraz obserwować działanie tych zmian na temperatury i skład gazów w różnych miejscach grup piecowych. Wszystkie ważniejsze wartości są rejestrowane automatycznie

i kolejno na wykresie. Dla każdej grupy pieców znajdują się następujące przyrządy i urządzenia:

a) dwa aparaty wskazujące ilości gazu,
b) jeden aparat zapisujący ilości gazu (dwukolorowy),
c) jeden aparat wskazujący ciśnienie,
d) jeden aparat wskazujący ilość SO_2,
e) jeden aparat zapisujący ilość SO_2 i CO_2,
f) jeden aparat zapisujący temperaturę,
g) jeden aparat zapisujący CO
h) jeden aparat zapisujący w dwu krzywych ilości: 1) $SO_2 + H_2S + COS + {}^1/_2CS_2$ i 2) COS w końcowych gazach,
i) trzy voltomierze do aparatów Cotrella,
j) sześć guzików do manewrowania,
k) trzy lampy sygnalizacyjne do manewrowania na odległość wentylatorami gazowymi.

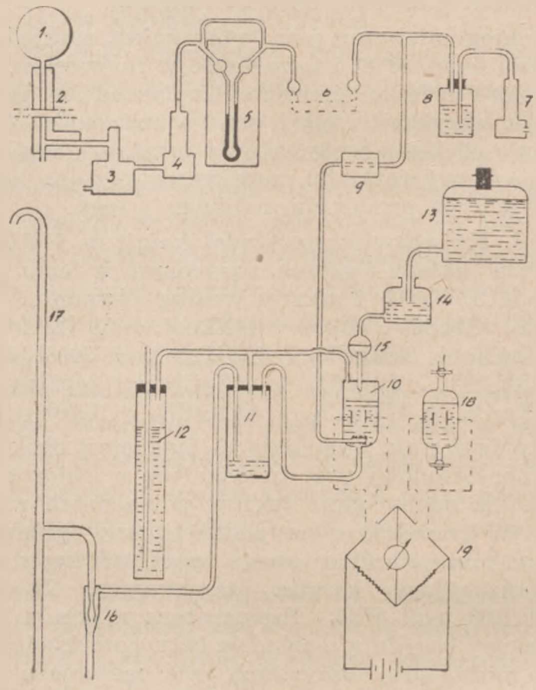


Rys. 1.

Powyższe instrumenty zajmują na tablicy przestrzeń 2 pól dla każdego systemu pieców tj. razem 14 pól. Na pozostałych dwu polach umieszczone są sygnały do maszyn wysokiego napięcia aparatów Cotrella.

Wymienione aparaty częściowo zostały opracowane przez Boliden. Opiszę jako bardzo ciekawy wymieniony w punkcie h) aparat do określania w sposób ciągły zawartości związków siarki w gazach. Sposób analizy polega na tym, że wszystkie związki siarki spala się na SO_2. Dwutlenek siarki wprowadza się do wody utlenionej, gdzie utlenia się do kwasu siarkowego, po czym ilość jego określa się z przewodnictwa elektrycznego powstającego roztworu. Schemat urządzenia podaje rys. 2.

Aspirator wodny 16, ciągnie stały strumień gazu, który ma być analizowany, z rurociągu 1, oraz powietrza przez wieżę z $CaCl_2$ 7, i płóczkę 8. Gaz przechodzi przez płaszcz 2 ogrzewany parą, zbiornik kondenzatu 3, filter bawełniany 4, fluometr 5, rurkę absorpcyjną 6 (jeżeli jakiś składnik chcemy wyłączyć), miesza się z powietrzem i wchodzi do pieca ogrzewanego elektrycznie. 9. Powstający SO_2 utleniany jest przez H_2O_2 (0.3%-wy roztwór) w naczyńku 10. Woda utleniona dopływa przez filter szklany 15, ze zbiornika o stałym poziomie cieczy 14 i z głównego zbiornika 13. Przewodnictwo mierzy się przy pomocy mostku Wheatstona 19, naczyńko 18 kompensuje zmiany temperatury. Zużytą ciecz z naczyńka 10 ciągnie lewar do naczyńka 11, skąd razem z nadmiarem gazu ciągnie aspirator. Ilość ssanych gazów reguluje się przy pomocy naczyńka 12 wypełnionego kwasem fosforowym, mianowicie przez głębsze lub płytsze zanurzenie rurki. Głębokość zanurzenia ma być taka, by ciągle trochę powietrza przez naczyńko to przechodziło, gdyż wówczas zmniejszenie ciśnienia w aparaturze nie powoduje żadnych zaburzeń, tylko odpowiednio więcej powietrza przejdzie przez 12.



Rys. 2.

Podobnie bardzo ładnie i celowo zostały skonstruowane lub zastosowane inne aparaty, lecz opis ich zająłby zbyt wiele miejsca, więc zwracam uwagę na artykuły oryginalne

WO.

PRZEGLĄD PATENTÓW ZAGRANICZNYCH Z DZIEDZINY SZTUCZNYCH NAWOZÓW

D. R. P. 630650 I. G. Farbenindustrie 14. 5. 1936. OTRZYMANIE KNO_3 techn. czystego z produktu surowego, zawierającego sole amonowe, przez przekrystalizowanie soli surowej w wodzie lub ługu macierzystym, po uprzednim dodaniu równoważnej ilości sody. Powstały na skutek tego węglan amonowy rozkłada się przez przepuszczanie powietrza, wygotowanie itp.

D. R. P. 630651 Norsk Hydro Elektrisk — Oslo 14. 5. 1936. OTRZYMANIE $NaNO_3$ przez wymianę $Ca(NO_3)_2$ z NaCl w dużych rozcieńczeniach przy zastosowaniu permutytu.

„ 643106 Kafa. 11. 3. 1937. ZASTOSOWANIE CHLORKU NITROZYLU NOCl, po uprzednim rozkładzie tlenem, do reakcji ze stałymi chlorkami alkaliów. $NOCl + KCl + O_2 = KNO_3 + Cl_2$.

„ 628022 i 605382 Kafa. 22. 3. 1936. Postępowanie przy otrzymaniu AZOTANÓW ALKAL. Z CHLORKÓW tym znamienne, że przy pomocy NOCl można, zależnie od temperatury reakcji, otrzymywać KNO_3 z $NaNO_3$ według równań
$2NO_2 + KCl = KNO_3 + NOCl$
$NOCl + NaNO_3 = NaCl + 2NO_2$.

„ 636981 i 630652 Ruhrchemie A. G. 1. 10. 1936. Postępowanie przy REAKCJI KCl + HNO_3, przez działanie HNO_3 w nadmiarze, przez co chlorek nitrozylu przechodzi w bezwodnik kwasu azotowego N_2O_3 i chlor element. N_2O_3 przy współdziałaniu tlenu absorbuje się w 50% H_2SO_4 na kwas nitrozylosiarkowy, a w gazach pozostaje jedynie Cl_2. Ważne jest tu odwodnienie gazów reagujących.

„ 635116 I. G. Farbenindustrie 20. 7. 1936. OTRZYMANIE AZOTANÓW alkal. z chlorków przez działanie w podwyższonej temperaturze na roztwory chlorków parami HNO_3. Operacja ciągła w aparaturze zbliżonej do kolumny rektyfik.

„ 633518 Ruhrchemie A. G. 9. 6. 1936. KWAS NITROZYLOSIARKOWY doprowadza się do ługu macierzystego azotanowego i zadaje tę mieszaninę NH_3. Proces odbywa się w roztworach stężonych otrzymuje się wprost stały sypki nawóz mieszany azotowo-potasowy.

„ 643956 — 1. 4. 1937. Otrzymanie NAWOZU SZTUCZNEGO MIESZANEGO w formie sypkiej, przez zobojętnienie mieszaniny zawierającej $KHSO_4$ — amoniakiem. Wspomnianą mieszaninę uzyskuje się przez rozpuszczanie K_2SO_4 albo kalimagnezji w kwasie fosforowym z utworzeniem $KHSO_4$ i KH_2PO_4 — przy czym masa zestala się. W trakcie zestalania dodaje się NH_3 względnie innych soli.

„ 641960 i 627882 Dr Kappen 4. 5. 37 i 12. 3. 36. Otrzym. NAWOZÓW MIESZANYCH tym znamienne, że na możliwie odwodniony azotan wapniowy $Ca(NO_3)_2$ działa się NH_3 i CO_2. Jako produkt reakcji $(NH_3)_2CO_3$ miesza się z saletrą i czyni ją sypką. Zamiast $Ca(NO_3)_2$ można stosować $CaCl_2$ wzgl. $CaSO_4$ po uprzednim zmieleniu.

D. R. P. 641287, 638992, 638578, Ruhrchemie A. G. 14.2. 1937. Otrzymywanie NAWOZU SZTUCZNEGO, zawierającego azot amonowy i azotanowy tym znamienne, że amoniakalny roztwór NH_4NO_3 zobojętnia się kwasami, bezwodn. kwasowymi, wzgl. solami kwaśnymi i chłodzi, przez co otrzymuje się wprost sole mieszane. Pat. dod. Aparatura oraz obecność innych soli w stanie stałym np. soli potasowych, fosforanów itp.

„ 641286 I. G. Farbenindustrie 14. 2. 1937. Otrzymywanie $CaHPO_4$ przez hydrolityczny rozpad $Ca(H_2PO_4)_2$ w roztworze w temp. wrzenia. $Ca(H_2PO_4)_2 = CaHPO_4 + H_3PO_4$.

„ 641076 Ruhrchemie A. G. 31. 12. 1936. Otrzymanie NAWOZÓW MIESZANYCH NH_4NO_3 i $(NH_4)_2SO_4$ przez neutralizację aomoniakiem mieszaniny HNO_3 i H_2SO_4, powstałej drogą utlenienia NH_3 i SO_2. Wysycanie i odbieranie soli w sposób ciągły.

„ 640652 Röchling'sche Eisen u. Stahlwerke 17. 12. 1936. Otrzymanie NAWOZU SZTUCZNEGO ze SZLAKI wielkopiecowej tym znamienne, że szlakę z gipsem wzgl. anhydrytem miele się dokładnie, a następnie rozpulchnia wodą z dodatkami alkaliów, gaszonego wapna i soli alkaliów wzgl. ziem alkalicznych. Rozmiękczoną masę suszy się ponownie i przemiela.

„ 640370 Dr Kappen 10. 12. 1936. Otrzym. NAWOZÓW MIESZANYCH, zawierających azot i węglany magnezu wzgl. wapnia z soli potasowych, zawierających sole wapnia wzgl. magnezu przez działanie amoniakiem i CO_2 w nadmiarze. Od nadmiaru węglanu amonu uwalnia się sole pozostałe przez magazynowanie na powietrzu albo ogrzewanie pod ciśnieniem.

„ 639657 Societé d'Etudes p. la Fabr. et l'Emploi des Engrais Chimiques in Paris. Otrzym. NH_4KHPO_4 OBOK NH_4Cl w cyklu zamkniętym z KCl, H_3PO_4, NH_3. Po wydzieleniu NH_4KHPO_4 zagęszcza się ług macierzysty, przez co monofosforany przechodzą w sole dwuzasadowe i wydzielają się amoniakiem, a po ochłodzeniu roztworu krystalizuje NH_4Cl. Ługi macierzyste wracają ponownie do reakcji pierwszej.

„ 639656 Kafa. 26. 11. 1936. Postępowanie przy otrzymaniu FOSFORANU WAPNIOWEGO i amonowego w mieszaninie obojętnej i zdatnej do magazynowania tym znamienne, że do ługu macierzystego po $CaHPO_4$ i $(NH_4)_2HPO_4$ wprowadza się monofosforan wapniowy i amoniak. Ług poreakcyjny odparowuje się i zawraca ponownie do reakcji.

D. R. P. 626836 i 619397 Gewerkschaft Victor. Otrzym. NAWOZÓW MIESZANYCH KCl, $MgCl_2$ albo karnalitu przez działanie H_3PO_4 i odpędzenie HCl w temperat. 155—160° C. Otrzymuje się wprost suchą masę, którą neutralizuje się amoniakiem. Nawóz otrzymany ma reakcję obojętną, jest rozpuszczalny w wodzie, sypki i ma skład 11% K_2O, 9,5% MgO, 51% P_2O_5, 2,35% N.

„ 635731. 3. 12. 1936. Ruhrchemie A. G. Otrzymanie NH_4NO_3 i $(NH_4)_2HPO_4$ przez bezpośrednie wysycanie roztworów HNO_3 i H_3PO_4 amoniakiem. Pracuje się w dużych stężeniach, bez ogrzewania zewnętrznego, w reakcji obojętnej. FOSFORAN I AZOTAN amonu, wypadające ciągle z roztworu usuwa się i oddziela od ługu przyczepnego. Przez ostrożne dozowanie NH_3 i kwasów utrzymuje się obojętną reakcję.

„ 635245 Kafa. 27. 7. 1936. Otrzymanie $Ca(NO_3)_2$ bezwodn. z CaO, $Ca(OH)_2$ przez działanie stężonym roztworem AZOTANU WAPNIOWEGO, a bryły uformowane z wymienionych składników poddaje się działaniu gazów nitrozowych wzgl. kwasu azotowego, zawierającego NH_4NO_3.

„ 633621 I. G. Farbenindustrie. 16. 4. 1936. Postępowanie przy otrzym. NAWOZÓW MIESZANYCH, zdatnych do magazynowania i sypkich tym znam. że gorący stężony roztwór NH_4NO_3 miesza się z nawozami organicznymi. Roztwór NH_4NO_3 powinien zawierać ok. 8% H_2O.

„ 629139 Kafa. 9. 4. 1936. Otrzymanie NAWOZU MIESZANEGO przez działanie $MgCl_2$ na CaO w proporcji $1MgCl_2$: :4 CaO : $16H_2O$.

„ 628208 Ruhrchemie A. G. 19. 3. 1936. Postępowanie przy MAGAZYNOWANIU NAWOZÓW mieszanych tym znamienne, że podczas usypywania stożka materiału, przepuszcza się strumień powietrza prostopadle do ciągle tworzących się nowych warstw stożka.

„ 633253 Bamag Meguin A. G. 2. 6. 1936. ROZDRABNIANIE BRYŁ wzgl. sprasowanych płyt przez walce, zaopatrzone w noże krające.

D. R. P. 627849 Kafa. 12. 3. 1936. Otrzymanie SOLI PODWÓJNEJ $KHSO_4$. KNO_3 w roztworach stężonych z K_2SO_4 i HNO_3.

„ 637450 Kafa. 8. 10. 1936. Otrzymanie NAWOZÓW MIESZANYCH tym znamienne, że do ługu macierzystego po fosforanie trójamonowym dodaje się, po uprzednim odparowaniu, HNO_3 albo gazów nitrozowych. W roztworze powstają monofosforany i azotany, które w zwykły sposób otrzymuje się w stanie suchym.

„ 632495 Kafa. 18. 6. 1936. ROZKŁAD KARNALITU na MgO, KCl i HCl tym znamienny, że przez powolne odwadnianie karnalitu otrzymuje się sól porowatą — dwuhydrat, na który można bez stapiania działać parą wodną w temp. 500—550° C.

„ 637061. Kafa 1. 10. 1936. Postępowanie przy ODWADNIANIU KARNALITU tym znamienne, że w pierwszym stadium odwadnia się go możliwie szybko do dwuhydratu, a następnie zupełnie wygodnie otrzymuje się sól bezwodną.

„ 624424 Deutsche Solvay Werke A. G. 20. 1. 1936. ROZKŁAD KARNALITU SZTUCZNEGO na zimno w procesie ciągłym.

USA. P. 2053432 The Barret Company. 8. 9. 1936. Na SUPERFOSFAT działa się NH_3, aż do zobojętnienia wolnego kwasu, następnie miesza się do powstałego fosforanu amonowego, węglanu Ca wzgl. Mg w ilości 2,5 do 25%.

„ 2056540 Jafferson Island Satt Mining. 6. 10. 1936. Postępowanie zapobiegające SPIEKANIU I ZBIJANIU SIĘ soli przez dodatek 0,05—0,15% gliceryny.

„ 2020322 Arthur Lambert. Metoda ogólna PRZERÓBKI MINERAŁÓW zawierających potas.

„ 2018683 Graselli Chemical Co. 22. 10. 1935. KRYSTLIZACJA bezpostaciowego NaCl.

B. P. — Kafa 6. 2. 1936. Przeprowadzenie KCl, wzgl. innych soli potasowych w STOPIONĄ MASĘ.

„ 439287 Imperial Chemical Industries Ltd. 2. 1. 1936. OTRZYMYWANIE K_2SO_4 z KCl i Na_2SO_4.

Mzk.

CENY OGŁOSZEŃ:

stronicy:	1/1	1/2	1/4	1/8	Rabaty
okładka	180·—	120·—	75·—	45·—	3-krotne 15%
przed tekstem	130·—	75·—	45·—	30·—	9-krotne 25%
za tekstem	100·—	60·—	35·—	20·—	

Wydawca: Związek Inżynierów Chemików R. P. Redaktor odp.: Prof. Dr Inż. Tadeusz Kuczyński.
Redakcja i Administracja: Lwów, Politechnika. Telefon 204-51.

Odbito w Drukarni Urzędniczej we Lwowie, ul. Zielona 7. Telefon 291-07.